N° d'ordre : 323

N° d'Enregistrement
A. O. 5293

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LABARBE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Champs de force de valence et coordonnées normales des molécules gem-diméthylées de la colonne VI B et de leurs composés d'addition avec le trifluorure de bore.

Soutenue le 23 avril 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Président.*
M^lle M.-L. JOSIEN	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.....	*Examinateurs.*
M. J. LASCOMBE	Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.	
M. G. BESSIS	Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.....	
M^lle M.-T. FOREL	Maître de Recherches au C.N.R.S.....	

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0010

N° d'ordre : 323

N° d'Enregistrement
A. O. 5293

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LABARBE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Champs de force de valence et coordonnées normales des molécules gem-diméthylées de la colonne VI B et de leurs composés d'addition avec le trifluorure de bore.

Soutenue le 23 avril 1971, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT	Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..	*Président.*
M^lle M.-L. JOSIEN	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.....	*Examinateurs.*
M. J. LASCOMBE	Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.	
M. G. BESSIS	Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.....	
M^lle M.-T. FOREL	Maître de Recherches au C.N.R.S.....	

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur LASCOMBE qui m'a accueilli dans son laboratoire, proposé cet intéressant sujet de thèse et fait bénéficier de sa grande expérience des problèmes de spectroscopie de vibration. J'ai été très sensible à la sollicitude et aux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant toute cette étude.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a toujours suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail et me fait l'honneur de venir à Bordeaux pour le juger.

Mademoiselle FOREL, Maître de Recherche au C.N.R.S., a guidé mes premiers pas dans l'étude des vibrations moléculaires, dirigé ce travail et fait bénéficier de nombreuses discussions qui m'ont permis de mener à bien ce sujet.

Monsieur le Professeur PACAULT, Directeur du Centre de Recherches Paul Pascal, Membre Correspondant de l'Institut, me fait l'honneur de présider mon jury de thèse ; qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs les Professeurs BRATOS et BESSIS des Universités de Paris et de Lyon. Ils m'ont permis d'effectuer un stage d'une année dans leur laboratoire du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée à Paris et apporté une aide précieuse dans la réalisation des premiers calculs de champs de force moléculaires. Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur BESSIS d'avoir bien voulu accepté de faire partie de mon jury.

J'ai également bénéficié du concours précieux de Monsieur PERCHARD, Docteur ès Sciences, du laboratoire de Mademoiselle Josien, pour la communication et la discussion d'une partie des résultats expérimentaux utilisés dans cette étude ; qu'il soit assuré de mon amicale gratitude.

J'adresse toute ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire et notamment à ceux du groupe de recherche dirigé par Mademoiselle Forel, avec qui j'ai plus spécialement travaillé et à Madame CORNUT et Mademoiselle JESEL qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude aux membres du Centre de Calcul qui m'ont permis de réaliser la plus grande partie des calculs sur la calculatrice I B M 360-44 dont ils assurent le fonctionnement avec beaucoup de compétence.

INTRODUCTION

Le fluorure de bore possède une configuration électronique dans laquelle les trois électrons de valence de l'atome de bore sont dans un état d'hybridation sp^2 tandis qu'une orbitale p demeure inoccupée. Quand les conditions énergétiques sont favorables, cette orbitale libre peut recevoir une paire d'électrons provenant d'une molécule donneur et former un composé moléculaire d'addition (21). Ainsi la molécule de fluorure de bore qui, dans la classification de Mulliken (67) constitue un acide de Lewis de type v car l'orbitale libre est une orbitale de valence, peut s'associer à des bases de Lewis de type n, telles que R_2O, R_2S, R_2Se, R_3N qui possèdent une ou deux paires d'électrons n.

Il est généralement admis que les composés moléculaires d'addition du type nv sont des complexes forts dans lesquels la liaison intermoléculaire est constituée par des forces de polarisation, d'interaction dipôle-dipôle, de Van der Waals et de transfert de charge (44) ; leur stabilité a été mise en évidence dans quelques cas par l'étude des chaleurs de formation déterminées à partir des pressions de vapeur saturante. La mesure des moments dipolaires de quelques molécules de ce type indique la prédominance du transfert de charge (44).

L'étude de ces composés par spectroscopie infrarouge et Raman (54, 55) a montré l'importance des perturbations provoquées par la formation de la liaison intermoléculaire sur les molécules donneur et accepteur. La fréquence de vibration de la liaison de coordination peut constituer une évaluation approchée de la force du complexe si la coordonnée normale correspondante ne met pas en jeu d'autres mouvements; cependant, l'analyse des spectres montre que ceci est rarement vérifié. Seule la constante de force est alors une représentation correcte de cette liaison.

L'étude du champ de force de valence de complexes moléculaires d'addition du type nv n'a été réalisée que pour un petit nombre de composés. Seuls les dérivés du fluorure de bore lié à l'atome d'azote d'une base de Lewis (86, 103, 104, 105) ont été examinés. Nous avons entrepris l'étude des champs de force de valence des composés de coordination dans lesquels le fluorure de bore est lié aux bases de Lewis $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_2Se$ ou à leurs dérivés isotopiques.

Ce travail a nécessité, dans un premier temps, la détermination des constantes de force de valence de l'éther, du sulfure et du séléniure diméthyliques. Ces molécules ayant fait l'objet de plusieurs études infrarouges et Raman, dont la plupart au laboratoire, le calcul de leurs champs de force a pu être effectué avec beaucoup de précision à partir d'un grand nombre de données expérimentales. Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution des constantes de force et notamment l'influence des doublets libres de l'atome X. Par ailleurs nous nous proposons de relier les constantes de force des liaisons à d'autres propriétés physicochimiques telles que les rayons covalents des atomes, les électronégativités et les énergies de dissociation des liaisons.

Le champ de force de valence du fluorure de bore ayant été déterminé d'une manière très complète (52), nous avons étudié la perturbation de l'acide et de la base de Lewis, due à la formation de la liaison de coordination, en déterminant les champs de force de valence des molécules $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$.

La connaissance des effets isotopiques du bore constitue une donnée importante. Le calcul des constantes de force est généralement effectué à partir des déplacements de fréquence produits par la substitution hydrogène-deutérium, mais plusieurs auteurs (22, 94) ont montré, dans le cas de petites molécules telles que CH_4, SiH_4, SiF_4, que les effets isotopiques dus à la substitution d'atomes lourds conduisent à de meilleures valeurs des constantes de force que l'utilisation simultanée des fréquences de vibration, des constantes de Coriolis et de distorsion centrifuge.

Par ailleurs, il est intéressant de tenter de mettre en évidence l'importance et l'évolution du transfert de charge de l'atome X vers l'atome de bore quand on passe de l'oxygène au soufre et au sélénium.

La première partie de ce mémoire comprend le rappel :

- de la théorie des vibrations moléculaires sous la forme développée par Wilson ;

- des méthodes de calcul d'un champ de force de valence à partir des fréquences expérimentales de vibration de plusieurs composés isotopiques.

Dans la seconde partie, nous avons présenté :

- la détermination des champs de force de valence des molécules $(CH_3)_2X$ (X = O, S, Se, Te) ;

- la discussion de l'attribution des spectres de vibration proposée antérieurement ;

- la comparaison des constantes de force ;

- l'application et la discussion des relations proposées précédemment pour relier les constantes de force aux autres propriétés des liaisons.

Enfin la troisième partie est constitué par :

- l'exposé d'une méthode de calcul des constantes de force à partir des déplacements de fréquence dus à la substitution isotopique d'atomes autres que l'hydrogène ;

- son application à la recherche des champs de force de valence des composés d'addition $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$;

- la discussion des effets de la complexation sur l'acide et la base de Lewis ;

- l'application de la théorie des complexes donneur-accepteur de Mulliken-Person pour tenter de mettre en évidence l'importance du transfert de charge.

PREMIERE PARTIE

THEORIE DU CALCUL DES FREQUENCES ET DES MODES NORMAUX DE VIBRATION. METHODES DE DETERMINATION DES CHAMPS DE FORCE MOLECULAIRES

Une molécule peut être considérée comme un système de n masses, représentant n noyaux atomiques, soumises à un potentiel qui est défini par les niveaux d'énergie électronique et qui les maintient dans une certaine configuration : les atomes sont dans leur position d'équilibre lorsque les forces qui dérivent de ce potentiel sont minimums. Le problème consiste alors, connaissant celles-ci à déterminer les fréquences de vibration des atomes dans des mouvements d'oscillation de faible amplitude.

La mise en équation s'effectue en exprimant les énergies cinétique et potentielle dans un système de coordonnées donné et en appliquant les équations de Lagrange.

L'énergie potentielle peut être développée en série de Taylor au voisinage de la configuration d'équilibre

$$V(q_i) = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \, \partial q_j}\right)_0 q_i \, q_j + \frac{1}{3!} \sum\sum\sum \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}\right)_0 q_i \, q_j \, q_k$$

+ termes d'ordre supérieur.

Quand la molécule est dans la configuration d'équilibre, l'énergie potentielle est par définition minimum, on pose d'autre part que ce minimum est nul, ceci entraîne : $V_0 = 0$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = 0$.

On fait généralement l'approximation dite harmonique qui consiste à négliger les termes d'ordre supérieur à deux. L'énergie potentielle prend alors la forme suivante

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \, \partial q_j}\right) q_i \, q_j$$

Les coefficients $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \, \partial q_j}\right)_0$ définissent les constantes de force k_{ij}.

L'énergie cinétique s'écrit dans un système de coordonnées généralisées :

$$T(q_i) = \sum_{i,j} t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

elle prend une forme quadratique si l'on utilise les coordonnées cartésiennes.

Dans l'étude des vibrations moléculaires, on utilise des coordonnées internes, formées des variations de longueurs, d'angles de liaisons, d'angles entre plans et liaisons, et d'angles dièdres. Ce système a l'avantage de mieux mettre en évidence les coefficients de la fonction potentielle ; ceux-ci sont en effet les constantes de force de liaison ou d'angles de la molécule et constituent donc une mesure directe de la force d'une liaison au même titre que son énergie. Cependant il a l'inconvénient de compliquer l'expression de l'énergie cinétique ; il devient nécessaire en effet de trouver la matrice de transformation qui permet de passer des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes ; or celle-ci est en général difficile à établir. Wilson et Eliashevith ont proposé indépendamment une méthode de calcul qui permet de résoudre cette difficulté, nous l'exposerons plus loin. Par ailleurs, il est commode de séparer les mouvements de vibration des translations et des rotations de la molécule ; ces derniers mouvements n'ont pas d'intérêt dans l'étude des vibrations moléculaires car ils ont des fréquences nulles, leur élimination permet en outre de réduire la dimension des équations à traiter. Pour y parvenir on choisit un système d'axes lié à la translation et à la rotation moléculaire ; ce qui s'exprime par les conditions d'Eckart (32,110)

- d'une part le centre de gravité reste immobile
- d'autre part le moment cinétique ne varie pas.

On peut trouver un système de coordonnées appelées coordonnées normales Q_i telles que les énergies cinétique et potentielle prennent les formes quadratiques suivantes :

$$2T = \sum_i P_i^2 = \sum_i Q_i^2$$

$$2V = \sum_i \lambda_i Q_i^2$$

dans lesquelles P_i, moment conjugué à la coordonnée normale Q_i, est égal à $\partial T / \partial \dot{Q}_i$ et λ_i est lié à la fréquence de vibration par la relation $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$.

Le calcul des coordonnées Q_i (43) revient alors à trouver la transformation qui fait passer des coordonnées internes aux coordonnées normales. Si r_i désigne les premières, l_{ij} les coefficients de la matrice de transformation, celle-ci s'écrit :

$$r_1 = l_{11} Q_1 + l_{12} Q_2 + l_{13} Q_3 + \ldots l_{1n} Q_n$$

$$r_2 = l_{21} Q_1 + l_{22} Q_2 + l_{23} Q_3 + \ldots l_{2n} Q_n$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$r_n = l_{n1} Q_1 + l_{n2} Q_2 + l_{n3} Q_3 + \ldots + l_{nn} Q_n$$

Pour chaque mode normal de vibration, une seule coordonnée normale est, par définition, différente de zéro ; ainsi pour le premier mode normal

$$Q_i = 0 \qquad \text{pour} \qquad i \neq 1$$

et les amplitudes correspondantes des coordonnées internes ont pour expression

$$r_1 = l_{11} Q_1$$

$$r_2 = l_{21} Q_1$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$r_n = l_{n1} Q_1$$

Ceci montre que pour chaque mode normal de vibration, les amplitudes des différentes coordonnées internes sont données par une colonne de la matrice de transformation l

$$\underline{r} = \underline{l}\ \underline{Q}$$

COORDONNEES INTERNES

I - EQUATIONS DU MOUVEMENT

1) Coordonnées indépendantes

Dans le système des coordonnées internes δr les énergies cinétique et potentielle ont pour expression *

$$2\,T = \dot{\underline{r}}'\,\underline{g}^{-1}\,\dot{\underline{r}} \qquad [1]$$

$$2\,V = \underline{r}'\,\underline{f}\,\underline{r} \qquad [2]$$

dans lesquelles $\underline{r}$ est le vecteur des coordonnées internes, $\dot{\underline{r}}$ celui des dérivés des coordonnées internes par rapport au temps, $\underline{g}^{-1}$ la matrice carrée de l'énergie cinétique, $\underline{f}$ celle des coefficients de la fonction potentielle.

L'application de l'équation de Lagrange, dans le cas où il n'existe pas de coordonnées surabondantes, soit :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i}\right) + \frac{\partial V}{\partial r_i} = 0 \qquad [3]$$

conduit aux n relations

$$\sum_j \left(g_{ij}^{-1}\,\ddot{r}_{ij} + f_{ij}\,r_j\right) = 0 \qquad \text{pour } i = 1,2 \ldots n \qquad [4]$$

ou en notation matricielle

$$\underline{g}^{-1}\,\ddot{\underline{r}} + \underline{f}\,\underline{r} = 0 \qquad [5]$$

---

* Pour simplifier l'écriture, nous omettrons le symbole δ exprimant la variation d'un paramètre géométrique et écrirons par exemple r au lieu de δr.

c'est-à-dire

$$\ddot{\underline{r}} + \underline{g}\,\underline{f}\,\underline{r} = 0$$

La solution est de la forme

$$r_i = \ell_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \qquad [6]$$

ℓ_i désigne un élément d'une colonne de la matrice de transformation $\underline{\ell}$ définie précédemment qui fait passer des coordonnées internes r aux coordonnées normales Q

d'où

$$\ddot{r}_i = -\lambda r_i \qquad [7]$$

La relation [5] devient alors un système linéaire homogène

$$(\underline{f} - \underline{g}^{-1}\lambda)\,\underline{\ell} = 0 \qquad [8]$$

qui n'a de solutions différentes de zéro que si son déterminant est nul ; soit :

$$\left\| \underline{f} - \underline{g}^{-1}\lambda \right\| = 0 \qquad [9]$$

Cette dernière relation [9] constitue l'équation séculaire dont les solutions λ sont liées aux nombres d'ondes $\bar{\nu}$, par l'égalité :

$$\lambda = 4\pi^2 \bar{\nu}^2 c^2.$$

Pour chaque paramètre de fréquence λ on peut déterminer, après substitution dans l'équation du mouvement [9] , les rapports d'amplitude des différentes coordonnées internes.

Si toutes les coordonnées sont indépendantes, la matrice $\underline{g}^{-1}$ possède une matrice inverse $\underline{g}$. En multipliant à gauche par $\underline{g}$ l'équation du mouvement devient

$$(\underline{g}\,\underline{f} - \underline{E}\lambda)\,\underline{\ell} = 0 \qquad [10]$$

où

$$\underline{g}\,\underline{f}\,\underline{\ell} = \underline{\ell}\,\underline{\Lambda}$$

$\underline{\Lambda}$ est la matrice diagonale des paramètres de fréquence.

2) Coordonnées surabondantes

On est souvent amené à choisir un nombre de coordonnées internes supérieur à celui des coordonnées normales afin de pouvoir utiliser la symétrie moléculaire et simplifier les équations du mouvement. Il existe alors une ou plusieurs relations entre ces coordonnées internes surabondantes ; elles sont de la forme

$$\underline{a}' \ \underline{r} = 0 \qquad [11]$$

$\underline{a}$ est le vecteur des coefficients de la relation.

Le problème des coordonnées surabondantes a été abordé par un grand nombre d'auteurs (20, 26, 34, 35, 39, 47, 98).

Pour le cas des coordonnées internes surabondantes, il est nécessaire d'appliquer les équations de Lagrange sous une forme modifiée (83)

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i}\right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} = a_i \alpha \qquad [12]$$

α est un paramètre et $\mathcal{L}$ la fonction de Lagrange correspondante.

L'équation du mouvement devient alors

$$\underline{g}^{-1} \ \ddot{\underline{r}} + \underline{f} \ \underline{r} = \alpha \ \underline{a} \qquad [13]$$

Par ailleurs, si l'on différencie la relation [11], on obtient

$$\underline{a}' \ \ddot{\underline{r}} = 0 \qquad [14]$$

A partir des relations [13] et [14], Godnev et coll. (83, 38a) montrent que α peut s'écrire

$$\alpha = \frac{\underline{a}' \ \underline{f}^{-1} \ \underline{g}^{-1}}{\underline{a}' \ \underline{f}^{-1} \ \underline{a}} \ \underline{r}' \qquad [15]$$

Les équations du mouvement prennent de nouveau la forme [5]

$$\ddot{\underline{r}} + \underline{g} \ \underline{f} \ \underline{r} = 0$$

dans laquelle

$$g = g^{-1} - \frac{\underline{g}^{-1} \ \underline{a} \ \underline{a}' \ \underline{g}^{-1}}{\underline{a}' \ \underline{g}^{-1} \ \underline{a}} \qquad [16]$$

les matrices f et g étant construites sur la base de toutes les coordonnées y compris les coordonnées surabondantes.

L'équation séculaire s'écrit de nouveau :

$$(g\ f\ -\ E\ \lambda)\ \mathcal{l}\ =\ 0 \qquad [17]$$

II - CALCUL DES COEFFICIENTS DE LA MATRICE g

Wilson (110) et Eliashevitch (33) ont montré indépendamment que les termes de la matrice g peuvent s'exprimer par la relation

$$g_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{s}_{j\alpha}}{m_\alpha} \qquad [18]$$

Les vecteurs $\vec{s}_{i\alpha}$ et $\vec{s}_{j\alpha}$ appelés vecteurs de Wilson-Eliashevitch peuvent être calculés de la façon suivante :

- la direction est celle qui, pour un déplacement donné, produit le plus grand accroissement de la coordonnée i ;
- l'amplitude $|\vec{s}_{i\alpha}|$ est égale à la variation de la coordonnée interne i pour un déplacement unitaire de l'atome α dans cette direction.

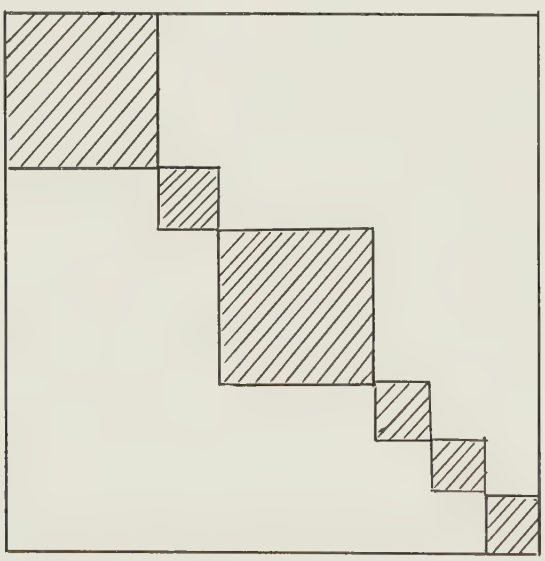
Si B est la matrice qui transforme les coordonnées cartésiennes en coordonnées internes, on a :

$$g = B\ M^{-1}\ B' \qquad [19]$$

M étant la matrice diagonale des masses des atomes.

COORDONNEES DE SYMETRIE

Il est possible de tenir compte de la symétrie moléculaire pour simplifier l'équation du mouvement et l'équation séculaire. L'utilisation de combinaisons linéaires des coordonnées internes qui satisfont aux propriétés de symétrie de la molécule, c'est-à-dire qui appartiennent aux différents types de symétrie du groupe moléculaire, permet de factoriser les matrices g et f et par suite l'équation séculaire. Ces matrices prennent la structure ci-dessous :



Seule la partie hachurée correspond à des éléments de matrice non nuls ; à chaque type de symétrie du groupe moléculaire correspond une sous-matrice. Dans le cas des espèces de symétrie dégénérées (E, F...) la sous-matrice se compose d'un nombre de blocs identiques, égal à la dégénérescence.

Les coordonnées internes de symétrie s'expriment à partir des coordonnées internes au moyen d'une matrice de transformation $\underline{U}$ telle que

$$\underline{S} = \underline{U}\ \underline{r} \qquad [20]$$

Il est commode de choisir $\underline{U}$ orthonormale

$$\underline{U}\ \underline{U}' = \underline{U}'\ \underline{U} = \underline{E} \qquad [21]$$

I - EXPRESSION DES MATRICES g et f EN COORDONNEES INTERNES DE SYMETRIE

L'énergie cinétique exprimée à partir des moments conjugués p_i s'écrit :

$$2\,T = \underline{p}'\ \underline{g}\ \underline{p} \qquad [22]$$

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i} = \sum_j \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_j}\ \frac{\partial \dot{S}_j}{\partial \dot{r}_i} = \sum_j P_j\ \frac{\partial \dot{S}_j}{\partial \dot{r}_i} = \sum_j P_j\ U_{ji} \qquad [23]$$

avec $P_j = \dfrac{\partial T}{\partial \dot{S}_j}$

$$\underline{p} = \underline{U}'\ \underline{P} \qquad [24]$$

En substituant cette dernière expression dans [22] , on obtient :

$$2\,T = \underline{P}'\ \underline{U}\ \underline{g}\ \underline{U}'\ \underline{P} \qquad [25]$$

Il en résulte, par comparaison, l'expression de la matrice $\underline{G}$ dans les coordonnées internes de symétrie

$$\underline{G} = \underline{U}\ \underline{g}\ \underline{U}' \qquad [26]$$

De même la matrice des constantes de force $\underline{F}$ s'écrit

$$\underline{F} = \underline{U}\ \underline{f}\ \underline{U}' \qquad [27]$$

Il est facile de montrer qu'inversement :

$$\underline{g} = \underline{U}' \, \underline{f} \, \underline{U} \qquad [28]$$

$$\underline{f} = \underline{U}' \, \underline{F} \, \underline{U} \qquad [29]$$

Les équations du mouvement dans le système des coordonnées internes de symétrie ont pour expression

$$(GF - E\lambda) L = 0 \qquad [30]$$

ou

$$G F L = L \Lambda \qquad [31]$$

dans laquelle Λ est la matrice diagonale des paramètres de fréquence et L la matrice carrée des amplitudes.

II - CONSTRUCTION DES COORDONNEES INTERNES DE SYMETRIE

Pour construire les coordonnées internes de symétrie, Wilson (110) a développé une méthode qui permet d'obtenir des combinaisons linéaires de coordonnées internes satisfaisant aux propriétés de symétrie moléculaire. Elle consiste à rechercher et à classer d'abord les coordonnées internes symétriquement équivalentes. Le nombre de coordonnées internes de symétrie fournies par chaque groupe peut être obtenu en appliquant pour chaque type de symétrie la relation de la théorie des groupes.

$$n^{\gamma} = \sum_{R} h \chi^{\gamma}(R) \quad \chi(R) \qquad [32]$$

n^{γ} = nombre de coordonnées de symétrie appartenant au type de symétrie γ,

h = ordre du groupe de symétrie moléculaire,

$\chi(R)$ = trace de l'opération de symétrie R dans la représentation réductible qui a pour base les coordonnées internes de la série étudiée,

$\chi^{\gamma}(R)$ = trace de l'opération de symétrie R dans la représentation irréductible γ.

Les coordonnées de symétrie sont ensuite obtenues en utilisant la relation déduite par Wilson (110) :

$$S^{\gamma} = N \sum_{R} \chi^{\gamma}(R) \, . \, R(r) \qquad [33]$$

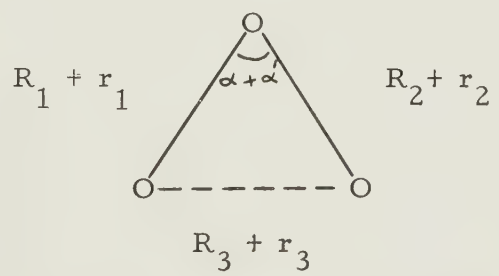
R(r) désigne la coordonnée interne obtenue en appliquant l'opération de symétrie R à la coordonnée interne r.

Dans le cas d'espèces dégénérées, la règle de Wilson s'applique de la même façon si les coordonnées de symétrie relatives à la série de coordonnées internes équivalentes appartiennent à un seul type de symétrie dégénéré ; sinon il sera nécessaire de remplacer dans la relation [38] la coordonnée interne r par une combinaison linéaire ayant la même symétrie.

CONSTANTES DE FORCE DE COORDONNEES SURABONDANTES NULLES

L'élimination des coordonnées surabondantes au niveau des coordonnées internes de symétrie s'effectue en cherchant autant de combinaisons linéaires nulles des coordonnées internes qu'il y a de coordonnées surabondantes. Les éléments de la matrice G correspondant à une coordonnée de symétrie nulle sont alors eux-mêmes nuls (110).

Certains auteurs (47) prétendent que pour ne pas aboutir à une absurdité physique, les constantes de force de ces coordonnées de symétrie nulles ne peuvent être que nulles. Crawford et Overend (26) montrent que ces constantes de force sont en fait indéterminées. Cette indétermination peut être mise en évidence d'une manière simple (6b) sur le modèle ci-dessous :



Si l'on choisit les coordonnées internes r_1, r_2, r_3, α' la relation de surabondance est immédiate :

$$(r_1 + r_2 + r_3) = 0$$

A la fonction potentielle V qui a pour expression

$$2V = k_{r_1} r_1^2 + k_{r_2} r_2^2 + k_q r_3^2 + k_\alpha \alpha'^2 + 2 k_{r_1 r_2} r_1 r_2 + 2 k_{r_1 r_3} r_1 r_3 + 2 k_{r_2 r_3} r_2 r_3$$

$$+ 2 k_{r_1 \alpha'} r_1 \alpha' + 2 k_{r_2 \alpha'} r_2 \alpha' + 2 k_{r_3 \alpha'} q \alpha'$$

on peut ajouter, sans en modifier la valeur, la quantité :

$$K(r_1 + r_2 + r_3)^2 + 2\,K\,.\,\alpha'\,(r_1 + r_2 + r_3)$$

dans laquelle K est un coefficient arbitraire.

Si l'on groupe les termes, elle devient :

$$\begin{aligned} 2\,V = {} & (k_{r_1} + K) r_1^2 + (k_{r_2} + K)\, r_2^2 + (k_{r_3} + K)\, r_3^2 + k_{\alpha'}\,\alpha'^2 + 2\,(k_{r_1 r_2} + K)\, r_1 r_2 \\ & + 2\,(k_{r_1 r_3} + K)\, r_1\, r_3 + 2\,(k_{r_2 r_3} + K)\, r_2 r_3 + 2\,(k_{r_1 \alpha'} + K)\, r_1 \alpha' \\ & + 2\,(k_{r_2 \alpha'} + K)\, r_2 \alpha + 2\,(k_{r_3 \alpha'} + K)\, r_3\, \alpha) \end{aligned}$$

La valeur de la fonction potentielle n'est donc pas modifiée en ajoutant un coefficient arbitraire aux constantes de force associées aux coordonnées internes surabondantes, ce qui signifie qu'elles sont indéterminées.

DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE

La résolution de l'équation du mouvement [10] ne permet de déterminer les amplitudes des coordonnées pour chaque mode normal qu'à un coefficient de normalisation près. Celle-ci s'effectue de telle sorte que l'énergie totale de chaque mode normal soit égal à son paramètre de fréquence.

La substitution de $\underline{r} = \underline{\ell}\ \underline{Q}$ dans les équations [1] et [2] conduit à :

$$2\,T = \dot{\underline{Q}}'\ \underline{\ell}'\ \underline{g}^{-1}\ \underline{\ell}\ \dot{\underline{Q}}$$

$$2\,V = \underline{Q}'\ \underline{\ell}'\ \underline{f}\ \underline{\ell}\ \underline{Q}$$

ce qui entraîne

$$\underline{\ell}'\ \underline{g}^{-1} = \underline{E} \qquad [34]$$

$$\underline{\ell}'\ \underline{f}\ \underline{\ell} = \underline{\Lambda} \qquad [35]$$

Si l'on développe l'équation [35], il vient :

$$\lambda_k = \sum_{t,t'} L_{tk}\, L_{t'k}\, F_{tt'} \qquad [36]$$

c'est-à-dire

$$\lambda_k = L_{11}^2\, F_{11} + L_{22}^2\, F_{22} + \ldots\ldots\ldots L_{ii}^2\, F_{ii} + \ldots\ldots$$

$$+ 2\, L_{11}\, L_{21}\, F_{12} + 2\, L_{11}\, L_{31}\, F_{13} + \ldots\ldots \qquad [37]$$

Si l'on peut négliger les termes croisés en raison de la valeur généralement faible des termes d'interaction, F_{ij}, il vient :

$$\lambda_k \# L_{11}^2 F_{11} + L_{22}^2 F_{22} + \cdots\cdots \qquad [38]$$

Cette relation montre que les quantités $L_{11}^2 F_{11}$, $L_{22}^2 F_{22}$, ... représentent la contribution des différentes coordonnées à l'énergie du $k^{ième}$ mode normal. Si un seul terme est important on dit que l'énergie potentielle est localisée sur la coordonnée correspondante ; si au contraire plusieurs termes sont du même ordre de grandeur l'énergie potentielle est répartie entre les diverses coordonnées mises en jeu.

Cette notion de distribution d'énergie potentielle pourra être utilisée comme critère d'attribution des fréquences calculées.

L'analyse des spectres infrarouges et Raman est en général effectuée en admettant que les vibrations d'un groupement donné restent sensiblement les mêmes dans toute molécule qui le possède ; il est donc possible de décrire ces vibrations comme étant les vibrations normales de ce groupe dans la molécule la plus simple qui le possède. Les coordonnées internes de symétrie qui décrivent les vibrations de groupe sont en outre l'expression approchée de ces coordonnées n ormales. Par suite, la distribution de l'énergie potentielle entre les coordonnées internes de symétrie constitue un critère commode d'attribution des fréquences calculées.

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DE VALENCE DES MOLECULES

De nombreuses publications ont rapporté des mises au point sur le problème de la détermination des constantes de force (1, 2, 19, 57, 64, 65, 71, 92, 93).

Le problème qui se pose généralement est celui de la détermination des constantes de force d'une molécule connaissant ses niveaux d'énergie de vibration, c'est-à-dire ses fréquences de vibration mesurées par spectroscopie infrarouge et Raman.

Pour une molécule de n atomes on ne connaît que $3n - 6 = N$ fréquences de vibration pour déterminer les $\frac{N(N+1)}{2}$ constantes de force. Si la molécule possède des éléments de symétrie, le nombre de constantes de force indépendantes sera cependant plus faible ; néanmoins, sauf pour les molécules diatomiques, le nombre d'inconnues reste toujours très supérieur à celui des fréquences de vibration.

On peut cependant faire l'hypothèse que la substitution isotopique ne modifie pas le champ de force de la molécule, ce qui permet d'utiliser simultanément les fréquences de vibration de plusieurs dérivés isotopiques. D'autre part, il est quelquefois possible de déterminer d'autres grandeurs qui sont fonctionsdes constantes de force, à savoir les coefficients d'interaction vibration-rotation (65), les constantes de distorsion centrifuges (65, 70), les amplitudes moyennes de vibration déterminées par diffraction électronique (27) ou les intensités (23, 25). En fait, ces possibilités d'utiliser un grand nombre de données expérimentales pour déterminer toutes les constantes de force n'existent que pour un petit nombre de molécules.

Une autre difficulté provient du fait que les données expérimentales sont des données anharmoniques, c'est-à-dire qui dépendent des termes cubiques et quadratiques de l'énergie potentielle ; il est donc nécessaire d'effectuer les corrections d'anharmonicité. Dans la plupart des cas il n'est pas possible de mesurer les fréquences d'un nombre suffisant de vibrations harmoniques ou de combinaisons pour pouvoir déterminer les coefficients d'anharmonicité et une nouvelle approximation doit être faite qui consiste à les négliger. Par suite, il convient de ne pas attacher une trop grande importance à des constantes de force d'interactions petites, ou à certaines variations faibles d'une molécule à une autre.

Pour la plupart des molécules et notamment celles que nous avons étudiées, l'ensemble des difficultés indiquées ci-dessus ne peuvent être résolues et le calcul des constantes de force doit être effectué en faisant des hypothèses supplémentaires sur la fonction potentielle. Ainsi suppose-t-on que certains termes d'interaction sont négligeables : les constantes de force d'interaction entre coordonnées internes n'ayant pas d'atomes communs sont en général posées nulles. Plusieurs auteurs font en outre l'hypothèse de la "transférabilité" des constantes de force d'une molécule à une autre.

Nous avons admis, dans tous nos modèles de fonction potentielle, que les termes d'interaction entre coordonnées internes de symétrie qui correspondent à des mouvements qui, isolés, auraient des fréquences suffisamment éloignées, sont faibles et par suite négligeables ; elles ont en effet peu d'influence sur les valeurs calculées de celles-ci.

I - PREMIERE METHODE DE DETERMINATION DES CHAMPS DE FORCE MOLECULAIRES

On pourrait déterminer les constantes de force en développant le déterminant séculaire par rapport aux paramètres de fréquence λ ; ceci conduit à une équation de la forme :

$$\lambda^n + C_1 \lambda^{n-1} + C_2 \lambda^{n-2} + \ldots\ldots + C_n = 0 \qquad [37]$$

les coefficients C_1, C_2,... C_n étant fonctions des constantes de force. Ils sont

respectivement égaux à la somme des mineurs principaux d'ordre 1, 2,... n du déterminant séculaire

$$\| GF - E\lambda \| = 0 \qquad \text{ou} \qquad \| H - E\lambda \| = 0$$

$$C_1 = (-1) \sum_i H_{ii}$$

$$C_2 = (-1)^2 \sum_{i,j} (H_{ii} H_{jj} - H_{ij} H_{ji})$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad [38]$$

$$C_k = (-1)^k \sum_t D_{tt} \quad (D \text{ mineur d'ordre } k)$$

$$C_n = (-1)^n \| H \|$$

Par ailleurs, les propriétés des déterminants permettent d'écrire

$$C_1 = (-1) \sum_k \lambda_k$$

$$C_2 = (-1)^2 \sum_{j \neq k} \lambda_j \lambda_k \qquad [39]$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$C_n = (-1)^n \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \cdots\cdots \lambda_n .$$

On peut combiner les deux séries de relations ci-dessus pour obtenir les constantes de force à partir des paramètres de fréquences, mais ceci a l'inconvénient de faire apparaître les puissances 1, 2, 3.... n des constantes de force dans les équations ; celles-ci ne sont pas faciles à traiter. Une telle méthode se prête mal à l'écriture d'un algorithme susceptible d'être programmé et donc à l'utilisation d'un calculateur électronique.

II - DEUXIEME METHODE DE DETERMINATION DES CHAMPS DE FORCE MOLECULAIRES

La méthode la plus couramment utilisée est une méthode itérative qui consiste à choisir une série de constantes de forces approchées et

à les raffiner en appliquant une méthode des moindres carrés pour obtenir le meilleur accord possible entre les fréquences calculées et expérimentales (57, 58, 64, 65, 92, 93).

1) Méthode des moindres carrés

Supposons qu'une série de t constantes de force approchées rende compte de s fréquences expérimentales avec $t < s$. On évalue le degré d'exactitude des t constantes de force en exprimant la somme des écarts carrés entre les fréquences calculées et expérimentales

$$\Gamma^{i} = \sum_{p} W_p \left(\nu_p^i - \nu_p^\circ \right)^2 \qquad [40]$$

W_p = matrice poids ; ν_p^i = $p^{ième}$ fréquence calculée ; ν_p° = $p^{ième}$ fréquence observée.

Soit une nouvelle série de constantes de force $f^{(i+1)}$ déduite de la précédente en appliquant la perturbation Δf^i.

$$f^{(i+1)} = f^i + \Delta f^i \qquad [41]$$

Alors :

$$\Gamma^{(i+1)} = \sum_{p} W_p \left(\nu_p^{(i+1)} - \nu_p^\circ \right)^2 \qquad [42]$$

Soit après développement et en notation matricielle :

$$\Gamma^{(i+1)} = \left[\underline{\nu^i - \nu^\circ} \right]' \underline{W} \left[\underline{\nu^i - \nu^\circ} \right] + 2 \left[\underline{\nu^i - \nu^\circ} \right] \underline{W} \left[\underline{\Delta \nu^i} \right] + \left[\underline{\Delta \nu^i} \right]' \underline{W} \left[\underline{\Delta \nu^i} \right] \qquad [43]$$

Si la quantité $\Gamma^{(i+1)}$ est inférieure à la quantité Γ^i la seconde série de constantes de force $f^{(i+1)}$ est meilleure que la première. Le problème consiste donc à chercher la perturbation Δf^i qui minimise la quantité Γ^i et par suite à résoudre l'équation

$$\frac{\partial \Gamma^{(i+1)}}{\partial f^i} = 0 \qquad [44]$$

Si l'on raisonne sur les paramètres de fréquences au lieu des fréquences, il vient :

$$\chi^{(i+1)} = \left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right]' \underline{W} \left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right] + 2\left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right] \underline{W} \left[\underline{\Delta \lambda^i}\right] + \left[\underline{\Delta \lambda^i}\right]' \underline{W} \left[\underline{\Delta \lambda^i}\right] \qquad [45]$$

Le poids affecté au paramètre de fréquence λ_k est généralement pris égal à $\frac{1}{\lambda_k}$.

La relation [45] montre que le calcul de $\frac{\partial \chi^{(i+1)}}{\partial f^i}$ suppose la connaissance des dérivées premières des paramètres de fréquence par rapport aux constantes de force. On obtient une expression de ces dérivées en effectuant un développement en série de Taylor ;

$$\lambda_p^{(i+1)}\left[f_1^{(i+1)}, f_2^{(i+1)}, \ldots\ldots f_t^{(i+1)}\right] = \lambda_p^i\left[f_1^i, f_2^i, \ldots\ldots f_t^i\right] + \sum_m \left(\frac{\partial \lambda_p^i}{\partial f_m^i}\right) \Delta f^i$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_m \sum_n \left(\frac{\partial^2 \lambda_p^i}{\partial f_m^i \; f_n^i}\right) \Delta f_m^i \; \Delta f_n^i + \ldots \qquad [46]$$

Si les perturbations Δf^i sont suffisamment faibles, il est possible de négliger les termes contenant des dérivées secondes et ceux d'ordre supérieur ; ce qui conduit à une relation linéaire entre $\Delta \lambda_p^i$ et Δf^i qui s'écrit matriciellement :

$$\underline{\Delta \lambda^i} = \underline{J^i} \; \underline{\Delta f^i} \qquad [47]$$

La relation [45] devient :

$$\chi^{(i+1)} = \left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right]' \underline{W} \left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right] + 2\left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right] \underline{W} \; \underline{J^i} \; \underline{\Delta f^i} + \underline{\Delta f^{i'}} \; \underline{J^{i'}} \; \underline{W} \; \underline{J^i} \; \underline{\Delta f^i} \qquad [48]$$

d'où on déduit :

$$\frac{\partial \chi^{(i+1)}}{\partial f_i} = 2\left[\underline{\lambda^i - \lambda^\circ}\right] \underline{W} \; \underline{J^i} + 2 \; \underline{\Delta f^{i'}} \; \underline{J^{i'}} \; \underline{W} \; \underline{J^i} = 0 \qquad [49]$$

La matrice $\underline{J^{i'}} \; \underline{W} \; \underline{J^i}$ est carrée et peut être inversée ; par suite :

$$\underline{\Delta f}^i = \left[\underline{J}^{i'} \; W \; \underline{J}^i\right]^{-1} \underline{J}^{i'} \; W \; (\lambda^\circ - \lambda^i) \qquad [50]$$

Etant donnée une série initiale de t constantes de force, si l'on peut connaître la matrice $\underline{J}^i$, qui est en fait le jacobien des paramètres de fréquences par rapport aux t constantes de force, la relation [50] permet de déterminer la perturbation $\underline{\Delta f}^i$ qui correspond au meilleur accord entre fréquences calculées et expérimentales.

2) Calcul du jacobien des paramètres de fréquences par rapport aux constantes de force

Deux méthodes ont été proposées pour calculer la matrice "jacobien". La première (58) consiste à faire varier chaque constante de force de 0,01 et à calculer les variations correspondantes des paramètres de fréquence. Pour chacune d'elles la colonne correspondante de la matrice $\underline{J}$ est alors donnée par

$$\frac{\Delta \lambda_p}{0,01}$$

Un tel procédé suppose la résolution de t fois l'équation séculaire ; ce qui implique un temps de calcul très important sur une calculatrice électronique.

Cette méthode a été en fait très peu utilisée au profit d'une méthode plus directe (71, 92, 93) qui permet d'exprimer les éléments de la matrice $\underline{J}^i$ à partir des vecteurs amplitudes $\underline{L}^i$; nous en rappellerons le principe.

Les équations du mouvements ont pour expression

$$\underline{G F}^i \; \underline{L}^i_p = \lambda^i_p \; \underline{L}^i_p \qquad [51]$$

$\underline{L}^i_p$ est la $p^{ième}$ colonne de la matrice $\underline{L}^i$.

Pour une perturbation $\underline{\Delta f}^i$ des constantes de forces, les paramètres de fréquences deviennent

$$\lambda^{(i+1)}_p = \lambda^i_p + \Delta \lambda^i_p \qquad [52]$$

Le vecteur des amplitudes peut s'exprimer sous la forme

$$\underline{L}_p^{(i+1)} = \underline{L}_p^i + \sum_q \varepsilon_{pq} L_q^i \qquad [53]$$

Après substitution des relations [52] et [53] dans l'équation [51], on obtient

$$\underline{L}_p^{i'} \underline{\Delta F}^i \underline{L}_p^i + \sum_q \varepsilon_{pq} \underline{L}_p^{i'} \underline{\Delta F}^i \underline{L}_p^i = \underline{\Delta\lambda}_p^i + \varepsilon_{pp} \underline{\Delta\lambda}_p \qquad [54]$$

Pour des perturbations $\underline{\Delta F}^i$ suffisamment faibles, il est possible de négliger les termes qui contiennent le produit de deux quantités très petites et par conséquent d'écrire la relation [54] sous la forme

$$\underline{L}_p^{i'} \underline{\Delta F}^i \underline{L}_p^i = \underline{\Delta\lambda}_p^i \qquad [55]$$

Le calcul des dérivées premières $\frac{\Delta \lambda_p}{\Delta F_i}$ à partir de cette dernière relation devient immédiat.

Les amplitudes obtenues à partir du champ de force f^i ne sont qu'approchées ; elles permettent néanmoins de calculer des perturbations Δf^i. Si celles-ci sont telles que $\chi^{(i+1)}$ devient inférieur à χ^i les vecteurs des amplitudes seront améliorés à la $(i+1)^{ième}$ itération et pourront être utilisés pour calculer une meilleure valeur des éléments de la matrice "jacobien". On en déduit un processus d'itération qui pourra être poursuivi jusqu'à ce que l'on obtienne des perturbations négligeables qui définissent la convergence de la méthode.

3) Difficultés de la méthode

Des difficultés inhérentes aux approximations qui sont faites apparaissent fréquemment dans le déroulement de la méthode d'itération.

a) La déviation χ^i entre les fréquences calculées et observées telle que nous l'avons exprimée suppose l'existence d'une relation linéaire entre la variation d'un paramètre de fréquence et celle des constantes de force. Cette relation peut être mal vérifiée parce que le point de l'espace à t dimensions dont les coordonnées sont les constantes de force approchées est

trop éloigné du point de convergence correspondant aux $\frac{\partial \chi^i}{\partial f^i} = 0$. Dans ce cas la méthode d'itération peut soit diverger rapidement, soit osciller autour d'un certain point de l'espace des constantes de force. Pour surmonter cette difficulté, on étale en général la perturbation Δf^i en la multipliant par un facteur inférieur à 1 et dont la valeur dépend de celle de la perturbation.

b) La fonction $\chi^i (f_1^i, f_2^i, \ldots\ldots f_t^i)$ peut, par ailleurs, posséder plusieurs minimums ; de sorte qu'en fonction de la solution initiale, le processus d'itérations pourra converger vers l'un ou l'autre de ces minimums. Ceci pose le problème de l'unicité du champ de force qui, en toute rigueur, ne peut être résolu qu'en cherchant les solutions qui correspondent à un éventail assez large de constantes de forces initiales.

c) La cause la plus fréquente du manque de convergence est due à la singularité de la matrice "jacobien" $\underline{J}$ qui entraîne celle de la matrice $\underline{J'\ W\ J}$. Elle se produit lorsque deux ou plusieurs constantes de force ne sont pas indépendantes, ceci arrive quand il y a des coordonnées surabondantes.

Dans le cas où les coordonnées surabondantes ont été éliminées par un processus numérique, c'est-à-dire en recherchant les transformations qui annulent autant de lignes et de colonnes de la matrice G qu'il y a de coordonnées surabondantes, les erreurs d'arrondi pourront entraîner une quasi-singularité de la matrice J' W J. Pour effectuer le raffinement, il convient alors soit de fixer un nombre plus grand de constantes de force, soit de procéder comme le font plusieurs auteurs (74, 92) ; nous rappelons ci-dessous leur méthode.

La fonction qu'ils minimisent n'est plus la somme χ^i des déviations carrées des fréquences calculées par rapport aux fréquences expérimentales mais une fonction qui est une combinaison linéaire de χ^i et des corrections Δf^i:

$$a \sum_p W_p (\lambda_p^i - \lambda^\circ_p)^2 + \sum_k b_k \Delta f_k^i \qquad [56]$$

Les perturbations Δf^i ont alors pour expression

$$\Delta f^i = -(\underline{J'}\ \underline{W}\ \underline{J} + a^{-1}\ \underline{B})^{-1}\ \underline{J'}\ \underline{W}\ \underline{\Delta \lambda} \qquad [57]$$

Ces équations sont simplifiées en prenant $a = 1$ et $b_i = b$.

$$\Delta f^i = - (\underline{J}' \underline{W} \underline{J} + b E)^{-1} \underline{J}' \underline{W} \underline{\Delta \lambda} \qquad [58]$$

Le facteur b doit être tel qu'il ne ralentisse pas trop la vitesse de convergence.

Il convient de noter que si ce processus élimine les difficultés mathématiques, il ne conduit pas nécessairement à une solution ayant une signification physique ; il doit par conséquent être utilisé avec prudence.

DEUXIEME PARTIE

DETERMINATION ET COMPARAISON DES CHAMPS DE FORCE DE VALENCE DES MOLECULES $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_2Se$ ET $(CH_3)_2Te$

Le champ de force de valence des molécules $(CH_3)_2X$ a fait l'objet d'études plus ou moins complètes. Ainsi, en 1952, Siebert (90) a effectué un calcul simplifié des constantes de force du squelette CXC et des vibrations de valence des groupes CH_3 ; plus récemment, Freeman (36) a calculé les constantes de force de toutes les vibrations en utilisant la méthode simplifiée développée par King et Crawford (49b) qui a l'avantage de réduire la dimension des équations à traiter. Dans ces deux travaux, les auteurs ignorent cependant les interactions entre le squelette CXC et les groupements CH_3. Enfin Zerbi et Snyder (96) ont déterminé un champ de force de valence applicable à une série de dix éthers aliphatiques dont l'éther diméthylique. L'hypothèse de transférabilité des constantes de force à toutes les molécules les a conduit à une simplification importante du champ de force de sorte que, si celui-ci reproduit l'ensemble des fréquences observées avec un accord moyen satisfaisant, il existe un écart important entre les valeurs calculées et observées pour un certain nombre de fréquences de vibration.

Le travail que nous présentons dans la seconde partie de ce mémoire comprend la détermination, pour chacun des composés étudiés, $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2S$ et $(CH_3)_2Se$, d'un champ de force de valence aussi général que possible ; nous avons utilisé, suivant les cas, les fréquences expérimentales de vibration de deux ou trois composés isotopiques. Nous avons en outre discuté et appliqué les différentes relations qui avaient été proposées entre constantes de force et propriétés des liaisons chimiques ; enfin nous avons calculé les fréquences du tellurure de méthyle à partir de considérations théoriques.

DONNEES EXPERIMENTALES

I - STRUCTURES GEOMETRIQUES

Les structures géométriques de l'éther (18, 50), du sulfure (81) et du séléniure diméthylique (14) ont été établies avec une grande précision à partir des données microondes ; celles-ci reposent en général sur un grand nombre de composés isotopiques. Les auteurs ont mis en évidence, en particulier, l'existence d'un angle θ de l'ordre de 2°, entre l'axe du groupement méthyle et le prolongement de la liaison C-X adjacente, tel que ce groupement soit légèrement incliné vers l'atome X. Les paramètres géométriques obtenus sont indiqués ci-dessous.

$(CH_3)_2X$	X = O	X = S	X = Se
C-X	1,410 ± 0,003	1,802 ± 0,002	1,943 ± 0,001
$C-H_s$	1,091 ± 0,007	1,091 ± 0,005	1,093 ± 0,004
$C-H_a$	1,100 ± 0,005	1,091 ± 0,005	1,093 ± 0,004
$\angle H_s CH_a$	109°33' ± 35'	109°36' ± 20'	110°18' ± 20'
$\angle H_a CH_a$	108°44' ± 30'	109°32' ± 20'	110°18' ± 20'
$\angle$ CXC	111°43' ± 20'	98°52' ± 10'	96°11' ± 10'
θ	2°31' ± 30'	2°45' ± 15'	1°58' ± 10'

Pour le tellurure diméthylique, aucune donnée structurale n'existe dans la littérature.

Nous avons choisi, pour le calcul des constantes de force, un modèle qui ne tient pas compte de la légère dissymétrie du groupement

$X-CH_3$ et dans lequel tous les angles autour de l'atome de carbone sont tétraédriques. Cette légère modification de structure a été adoptée afin de pouvoir comparer les constantes de force de la molécule libre à celles du composé $(CH_3)_2X-BF_3$ correspondant, la structure de ce dernier étant connue avec une moins grande précision (3e partie). Des calculs nous ont montré que les valeurs des constantes de force ainsi obtenues sont très peu modifiées par rapport à celles calculées à partir de la structure géométrique exacte : la différence porte sur la deuxième ou troisième décimale.

Par ailleurs, en raison de l'erreur expérimentale sur les longueurs des liaisons $C-H_s$ et $C-H_a$ contenues respectivement dans le plan et hors du plan du squelette CXC, nous les avons supposées identiques et égales à 1,093 Å.

II - FREQUENCES DE VIBRATIONS

Les fréquences de vibrations des trois espèces isotopiques de l'éther diméthylique $(CH_3)_2O$, CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$ proviennent des travaux récents de Perchard (79) sur les spectres infrarouges et Raman de ces dérivés à l'état cristallin. Celles des molécules $(CH_3)_2S$, CH_3SCD_3, $(CD_3)_2S$, $(CH_3)_2Se$, $(CD_3)_2Se$, $(CH_3)_2Te$ ont été relevées dans la littérature (4, 5, 6, 54, 77, 108b).

Bien qu'il eut été nécessaire, en toute rigueur, d'effectuer les corrections d'anharmonicité sur les fréquences expérimentales de vibration, nous avons utilisé les valeurs observées comme cela se fait généralement pour les molécules ayant plus de cinq ou six atomes.

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE

I - COORDONNEES

Les coordonnées internes sont constituées par les variations de toutes les longueurs et angles de liaison et des angles de torsion autour des deux liaisons C-X.

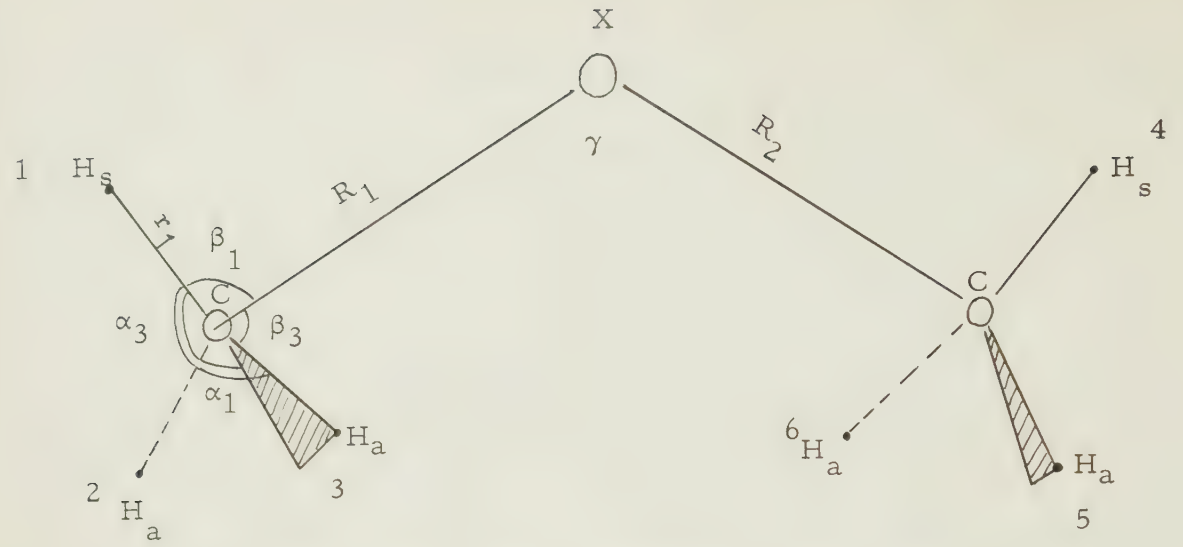
Les coordonnées internes de symétrie sont celles du composé isotopique de symétrie C_s; elles sont une approximation des coordonnées normales des groupes CH_3 et CXC et sont présentées dans la figure 1.

II - CHAMP DE FORCE APPROCHE

La détermination des constantes de force étant basée sur une méthode de perturbation, il est important d'établir avec le plus grand soin le champ de force initial. Il convient, en particulier, d'introduire un nombre suffisant de constantes de force d'interaction en raison de leur influence sur les valeurs des constantes de force principales.

Les constantes de force d'interaction entre deux coordonnées de symétrie qui correspondent à des vibrations dont les fréquences sont suffisamment éloignées, de plus de 500 à 600 cm^{-1} environ, ont peu d'influence sur les fréquences calculées, nous admettons qu'elles sont nulles.

Pour déterminer les constantes de force différentes de zéro, nous procédons de la manière qui suit. Après avoir évalué l'ordre de grandeur des constantes principales (diagonales), on cherche les constantes d'interaction qui ont la plus grande influence sur les valeurs des fréquences de tous les dérivés isotopiques. On procède ainsi par tâtonnements jusqu'à ce que l'on obtienne un accord satisfaisant entre fréquences calculées et observées et des distributions d'énergie potentielle compatibles avec les attributions des spectres de vibration.



$S_1 = r_1$	$S_7 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3$
$S_2 = r_2$	$S_8 = \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 - \beta_4 - \beta_5 - \beta_6$
$S_3 = r_3$	$S_9 = 2\alpha_1 - \alpha_2 - \beta_3$
$S_4 = r_4$	$S_{10} = 2\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6$
$S_5 = r_5$	$S_{11} = \alpha_2 - \alpha_3$
$S_6 = r_6$	$S_{12} = \alpha_5 - \alpha_6$
$S_{13} = 2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3$	$S_{19} = \gamma$
$S_{14} = 2\beta_4 - \beta_5 - \beta_6$	$S_{20} = \tau_1 = (H_1CX, CXC)$
$S_{15} = \beta_2 - \beta_3$	$S_{21} = \tau_2 = (H_2CX, CXC)$
$S_{16} = \beta_5 - \beta_6$	$S_{23} = \tau_3 = (H_3CX, CXC)$
$S_{17} = R_1$	$S_{24} = \tau_4 = (H_4CX, CXC)$
$S_{18} = R_2$	$S_{25} = \tau_5 = (H_5CX, CXC)$
	$S_{26} = \tau_6 = (H_6CX, CXC)$

Fig. 1 - Coordonnées internes de symétrie des molécules $(CH_3)_2X$.

Il n'a pas été possible d'obtenir la constante de force de la vibration de torsion du groupement CH_3 autour de la liaison C-X dans le séléniure diméthylique. Les spectres infrarouges et Raman n'ont pas été enregistrés au-dessous de 200 cm^{-1}, région où l'on attend cette vibration. Il n'est pas possible par ailleurs d'évaluer cette fréquence à partir de la barrière de potentiel car le couplage entre ce mouvement de torsion et ceux du squelette CSeC ne permet pas d'appliquer la théorie de Fateley et Miller (33a, 33b).

Nous avons dû introduire une constante d'interaction entre les vibrations $\delta_s(CH_3)$ des deux groupements méthyles ; il en a été de même pour les mouvements $r_{//}(CH_3)$; seuls ces termes d'interaction permettent en effet de rendre compte, dans le cas du sulfure et du séléniure de méthyle, de l'éclatement des composantes A_1 et B_1 de ces vibrations de groupe ; par suite, malgré leur faible valeur, ces constantes de force ont une signification notamment par leur signe.

III - CHAMP DE FORCE RAFFINE

Le processus de raffinement étant basé sur l'application d'une méthode de moindres carrés, nous avons vu qu'il est nécessaire de raffiner un nombre de constantes de force très inférieur à celui des fréquences expérimentales connues. Ainsi pour l'éther diméthylique, dix-neuf constantes de force, dont dix principales, ont été déterminées à partir de trente-six fréquences expérimentales. Pour le sulfure diméthylique, quarante-huit fréquences ont permis de calculer également dix constantes de force principales et neuf termes d'interaction. Enfin dans le cas du séléniure diméthylique, nous avons pu établir un champ de force comprenant dix constantes de force principales et six termes d'interaction à partir de trente-cinq fréquences.

Nous avons tenté de raffiner l'ensemble des constantes de force associées au squelette CXC : $F[C\text{-}X]$, $F[CXC]$, $F[C\text{-}X \leftrightarrow C\text{-}X]$, $F[C\text{-}X \leftrightarrow CXC]$; nous n'y sommes parvenus que pour l'éther diméthylique. Dans le cas du sulfure et du séléniure diméthylique, le raffinement simultané des deux constantes d'interaction entraîne la divergence de la méthode ; nous avons par suite fixé l'un de ces termes, $F[C\text{-}X \leftrightarrow CXC]$, à une valeur nulle. Nous justifierons par la suite cette approximation.

TABLEAU I - Constantes de force des molécules $(CH_3)_2X$ (X = O, S, Se, Te).

	$(CH_3)_2O$		$(CH_3)_2S$		$(CH_3)_2Se$	$(CH_3)_2Te$
	I	II	(a)	(b)		
$F[CH_s]$	4,835 (0,028)	4,846 (0,027)	4,830	4,847 (0,020)	4,904 (0,032)	4,850
$F[CH_a]$	4,569 (0,019)	4,568 (0,019)	4,750	4,764 (0,012)	4,826 (0,022)	4,850
$F[\delta_s(CH_3)]$	0,662 (0,007)	0,660 (0,011)	0,538	0,540 (0,009)	0,504 (0,014)	0,465
$F[\delta'_s(CH_3)]$	0,561 (0,011)	0,514 (0,036)	0,520	0,535 (0,017)	0,517 (0,022)	0,500
$F[\delta_a(CH_3)]$	0,538 (0,010)	0,538 (0, 010)	0,515	0,545 (0,010)	0,528 (0,021)	0,500
$F[r_{//}(CH_3)]$	0,852 (0,016)	0,914 (0,058)	0,633	0,610 (0,011)	0,574 (0,021)	0,480
$F[r_{\perp}(CH_3)]$	0,844 (0,011)	0,844 (0,011)	0,632	0,613 (0,009)	0,569 (0,013)	0,490
$F[CX]$	5,491 (0,105)	5,369 (0,120)	3,150	3,145 (0,051)	2,679 (0,058)	2,180
$F[\delta (CXC)]$	1,202 (0,061)	1,172 (0,068)	0,963	0,970 (0,063)	0,847 (0,069)	0,800
$F[t(CH_3)]$	0,024 (0,002)	0,024 (0,001)	0,016)	0,017	0,002	-
$F[CH \longleftrightarrow CH]$	0,012 (0,009)	0,011 (0,009)	0,072	0,070 (0,007)	0,064 (0,010)	0,050
$F[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow CX]$	- 0,603 (0,066)	- 0,569 (0,073)	- 0,239	- 0,334 (0,050)	- 0,296 (0,062)	- 0,250
$F[\delta'_s(CH_3) \leftrightarrow r_{//}(CH_3)]$	- 0,051 (0,025)	0,005	0,000	- 0,050 (0,050)	- 0,014 (0,056)	- 0,010
$F[\delta_a(CH_3) \leftrightarrow r_{\perp}(CH_3)]$	- 0,046 (0,022)	- 0,046 (0,021)	0,000	- 0,095 (0,050)	- 0,042 (0,066)	- 0,010
$F[r_{//}(CH_3) \leftrightarrow CX]$	- 0,146 (0,020)	- 0,150 (0,026)	- 0,056	- 0,078 (0,035)	0,000	- 0,050
$F[CX \longleftrightarrow CX]$	0,318 (0,098)	0,295 (0,139)	- 0,030	- 0,032 (0,060)	- 0,024 (0,058)	0,000
$F[CX \longleftrightarrow \delta (CXC)]$	0,708 (0,146)	0,616 (0,213)	0,000	0,000	0,000	0,000
$F[\delta_s^{I}(CH_3) \leftrightarrow \delta_s^{II}(CH_3)]$	0,014 (0,005)	0,010 (0,009)	0,009	0,008 (0,005)	0,008 (0,005)	0,008
$F[r_{//}^{I}(CH_3) \leftrightarrow r_{//}^{II}(CH_3)]$	0,025 (0,012)	0,033 (0,018)	0,078	0,066 (0,009)	0,0632 (0,010)	0,045

Les chiffres rapportés entre parenthèses sont les "erreurs standard" sur les constantes de force.

Unités : Les constantes de force sont exprimées en 10^5 dynes. cm^{-1}, 10^{-3} dynes-rad. $^{-1}$, 10^{-11} dynes. cm. $rad.^{-2}$ respectivement pour les termes liaison-liaison, angle-liaison et angle-angle.

En raison des incertitudes au niveau de l'attribution des vibrations de déformation $\delta'_s(CH_3)$ et $\delta_a(CH_3)$ de l'éther et du sulfure diméthylique, nous avons choisi deux interprétations différentes et effectué les calculs correspondants.

Les champs de force obtenus après raffinement sont présentés dans le tableau I ; nous y avons inclus les erreurs standard telles qu'elles sont habituellement définies (66b).

L'accord entre fréquences calculées et expérimentales est de l'ordre de 0,6%.

DISCUSSION DES CHAMPS DE FORCE

Les constantes de force d'interaction $F[C\text{-}O \leftrightarrow C\text{-}O]$ et $F[C\text{-}O \leftrightarrow COC]$ de l'éther diméthylique ont une valeur élevée. Mills (66a) a interprété le terme d'interaction angle-liaison comme une expression du changement d'hybridation de la liaison CX pendant la variation de l'angle $\widehat{CXC}$. Il a proposé en outre une relation qui relie cette constante d'interaction à la constante de force principale $F[C\text{-}X]$, mais elle n'est applicable qu'aux atomes de la première ligne de la classification périodique. Jones (48) en a établi une analogue dont l'application est plus générale :

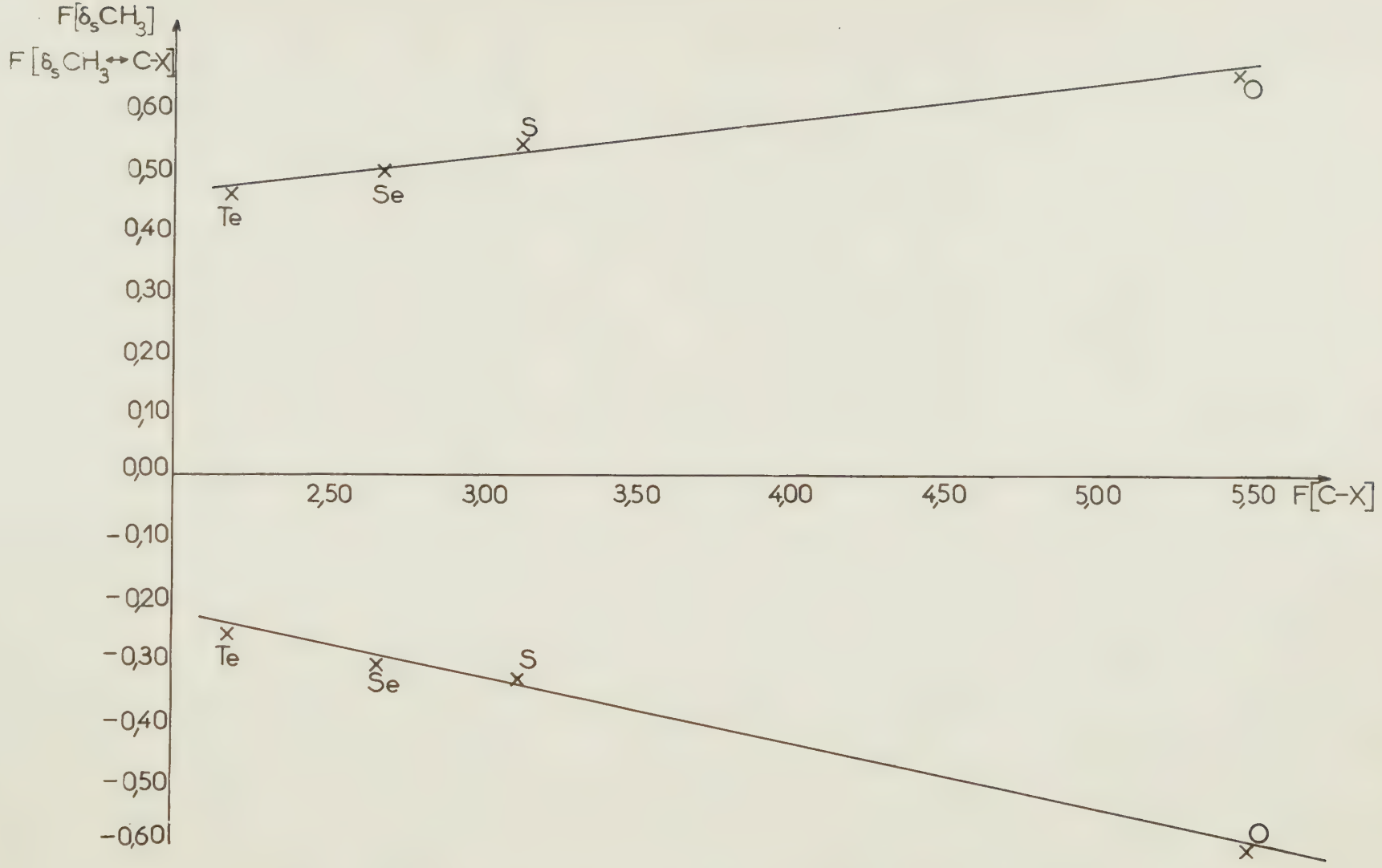
$$F[C\text{-}X \leftrightarrow CXC] = - F[C\text{-}X] \left[S_{C\text{-}X}\right]_{CXC}$$

Le terme $S[C\text{-}X]_{CXC}$ représente la variation de la longueur de la liaison C-X pendant une variation unitaire de l'angle $\widehat{CXC}$.

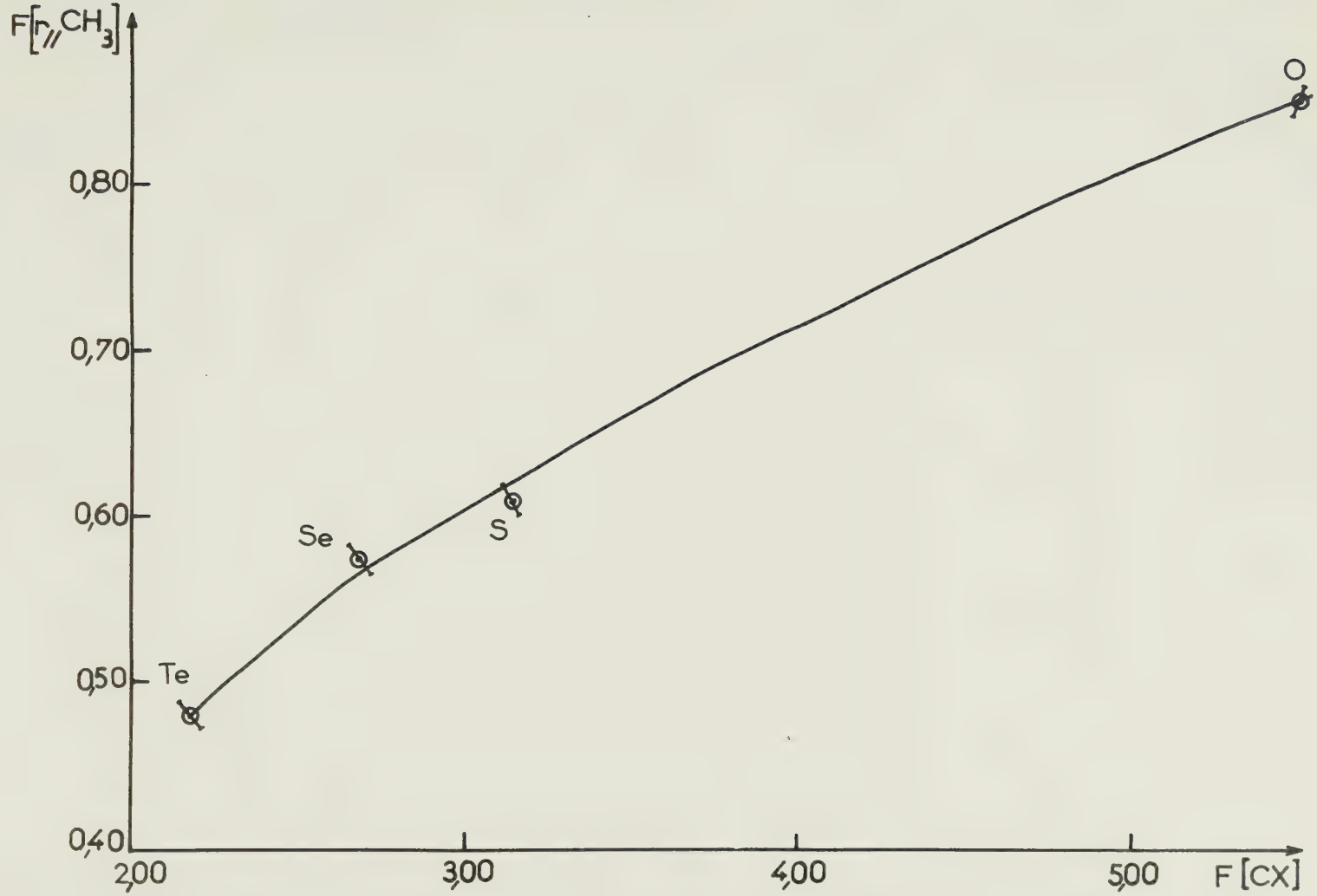
Freeman (36) a appliqué cette équation aux molécules $(CH_3)_2X$ et obtenu les valeurs ci-dessous :

X	O	S	Se
$\left[S_{C\text{-}X}\right]_{CXC}$	- 0,09	- 0,03	- 0,02

Le signe négatif montre qu'il y a contraction de la liaison C-X, c'est-à-dire accroissement du caractère s de cette liaison pendant la



UNITÉS : F[C-X] en 10^{5} dynes.cm^{-1}, F[$\delta_s CH_3 \leftrightarrow$ C-X] en 10^{-3} dynes.rad^{-1}, F[$\delta_s CH_3$] en 10^{-11} dynes.cm.rad^{-2}.



Unités: F[C–X] en 10^{5} dynes.cm^{-1} , F [$r_{//}$ CH_3] en 10^{-11} dynes.cm.rad^{-2}.

vibration δ(CXC) aussi bien pour l'éther que pour le sulfure et le séléniure diméthylique (110).

Nous avons appliqué la relation de Jones et obtenu pour le terme d'interaction $F\left[C\text{-}X \leftrightarrow CXC\right]$ les valeurs ci-dessous :

X	O	S	Se
$F\left[C\text{-}X \leftrightarrow CXC\right]$	0,486	0,0942	0,0434

La constante de force relative à l'éther diméthylique a le même signe mais est un peu plus faible que celle trouvée à partir des fréquences de vibration. Les valeurs du sulfure et du séléniure de méthyle sont une justification de l'hypothèse que nous avons faite de poser ce terme nul.

L'importance de la constante de force d'interaction $F\left[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow C\text{-}X\right]$ n'a pas été remarquée par les auteurs cités précédemment (36, 90, 96) ; elle est cependant caractéristique des groupements $X\text{-}CH_3$. Sa valeur est la plus grande, $-0,68 \cdot 10^{-3}$ dyne. rad. $^{-1}$, dans la molécule de fluorure de méthyle pour laquelle l'atome X a la plus forte électronégativité (2) ; elle est égale à -0,56 dans le méthanol (60, 61, 62) et à -0,170 dans l'acétone (33c) ; on la trouve également dans les hydrocarbures aliphatiques (87) où elle prend la valeur -0,151. L'absence de ce terme d'interaction dans le champ de force déterminé par Freemann (36) et par Zerbi (96) explique l'écart important relevé dans les travaux de ces auteurs entre les fréquences calculées et observées $\nu_a(CXC)$ de l'éther diméthylique.

Nous avons représenté les constantes de force $F\left[\delta_s(CH_3)\right]$, $F\left[r_{//}(CH_3)\right]$ et $F\left[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow C\text{-}X\right]$, qui sont les plus sensibles à l'électronégativité de l'atome X, en fonction de la constante de force $F\left[C\text{-}X\right]$ (fig. 2). Les courbes obtenues font apparaître l'existence d'une relation de proportionnalité entre ces constantes de force.

PARAMETRES GEOMETRIQUES ET COORDONNEES DE SYMETRIE DES MOLECULES $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$

La structure géométrique du composé d'addition éther diméthylique-trifluorure de bore, étudiée par diffraction électronique (11,12), est représentée sur la figure 3 ; les auteurs obtiennent des résultats relativement imprécis : ils concluent en effet que la forme la plus probable est une structure pyramidale avec des angles tétraédriques autour de l'atome d'oxygène ; par ailleurs ils indiquent un allongement de la liaison C-X de 1,42 Å dans $(CH_3)_2O$ libre à 1,44 Å dans $(CH_3)_2OBF_3$. En général, dans la formation des liaisons donneur-accepteur, l'acide est fortement perturbé alors que la base ne subit que de faibles modifications de structure ; par suite nous avons conservé la géométrie de la molécule libre correspondante.

La structure des composés de coordination $(CH_3)_2SBF_3$ et $(CH_3)_2SeBF_3$ n'ayant pas été déterminée, nous avons choisi un modèle analogue à celui de la molécule $(CH_3)_2OBF_3$; de plus, nous avons calculé la longueur de la liaison BX au moyen de la formule de Shomaker-Stevenson (100).

Les paramètres géométriques qui définissent les modèles sont indiqués ci-dessous :

	$(CH_3)_2O$ - BF_3	$(CH_3)_2S$-BF_3	$(CH_3)_2Se$-BF_3
C-X	1,420	1,802	1,943
C-H	1,093	1,093	1,093
B-X	1,420	1,900	2,040
B-F	1,420	1,420	1,410
$\angle HCH = \angle HCX$	109°28'	109°28'	109°28'
$\angle BXC = \angle FBX$	109°28'	109°28'	109°28'

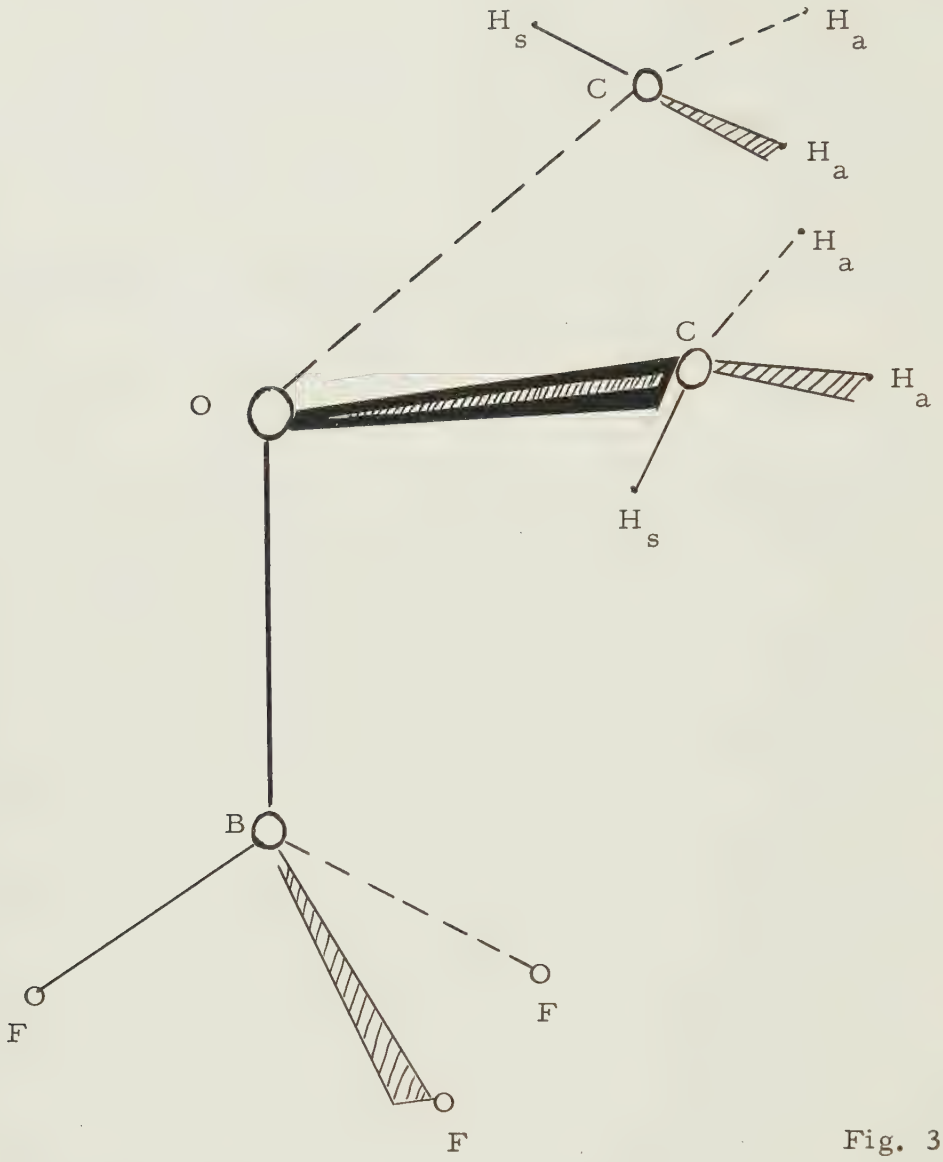


Fig. 3

Coordonnées internes

r = Δ (C-H)	α = Δ (<HCH)	ε = Δ (<FBF)	t = Δ (<HCOC)
R = Δ (B-F)	β = Δ (<HCO)	θ = Δ (<FBO)	T = Δ (<FBOC)
D = Δ (B-O)	γ = Δ (<COC)	Γ = Δ (<BOC)	

Coordonnées internes de symétrie

$\nu_s(BF_3)$ $\quad S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (R_1 + R_2 + R_3)$

$\nu'_s(BF_3)$ $\quad S_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 R_1 - R_2 - R_3)$

$\nu_a(BF_3)$ $\quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_3 - R_2)$

$\delta_s(BF_3)$ $\quad S_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)$

$\delta'_s(BF_3)$ $\quad S_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)$

$\delta_a(BF_3)$ $\quad S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)$

$r_{//}(BF_3)$ $\quad S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \quad _1 - \theta_2 - \theta_3)$

$r_{\perp}(BF_3)$ $\quad S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\theta_3 - \theta_2)$

$\nu(B\text{-}O) \quad = \quad S_9 = D$

$\delta(BOC)$ $\quad \begin{cases} S_{10} = \Gamma_1 \\ S_{11} = \Gamma_2 \end{cases}$

$t(BF_3)$ $\quad S_{12} = \frac{1}{\sqrt{6}} (T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6)$

Les coordonnées internes utilisées dans le calcul sont définies sur la figure 3 : pour la base de Lewis, elles sont identiques à celles choisies dans le calcul des molécules libres $(CH_3)_2X$, pour $X\text{-}BF_3$ elles comprennent les variations des longueurs et des angles de liaison. Enfin les mouvements d'ensemble des deux parties l'une par rapport à l'autre sont représentés par les deux angles $\widehat{BXC}$ et par tous les angles dièdres définissant la torsion autour de la liaison B-X.

Les coordonnées de groupe de la partie $(CH_3)_2X$ sont les mêmes que dans le calcul de la molécule libre ; ainsi la figure 3 ne comprend que les coordonnées de groupe non encore définies.

METHODE DE CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES GROUPES X-BF_3 A PARTIR DES DEPLACEMENTS ISOTOPIQUES PRODUITS PAR LA SUBSTITUTION BORE 10 - BORE 11

I - PRINCIPE DE LA METHODE

Les vibrations du groupe X-BF_3 de symétrie C_{3v} se répartissent en trois vibrations de symétrie A_1 et trois de symétrie E. Pour chacun de ces types de symétrie le développement du déterminant séculaire d'ordre trois $\|GF - E\lambda\| = 0$ conduit à trois relations entre les constantes de force et les paramètres de fréquence λ. Les sommes des mineurs principaux d'ordre 1, 2 ou 3 sont respectivement égales aux sommes des paramètres de fréquence pris un à un, deux à deux, trois à trois, comme nous l'avons rappelé dans la première partie de ce mémoire.

$$G_{11}F_{11}+G_{22}F_{22}+G_{33}F_{33}+2G_{12}F_{12}+2G_{13}F_{13}+2G_{23}F_{23}-(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3)=0$$

$$\begin{cases}(G_{11}G_{22}-G_{12}^2)(F_{11}F_{22}-F_{12}^2)-(G_{11}G_{33}-G_{13}^2)(F_{11}F_{33}-F_{13}^2)+(G_{22}G_{33}-G_{23}^2)(F_{22}F_{33}-F_{23})^2 \\ +2(G_{11}G_{23}-G_{12}G_{13})(F_{11}F_{23}-F_{12}F_{13})+2(G_{22}G_{13}-G_{12}G_{23})(F_{22}F_{13}-F_{12}F_{23}) \\ +2(G_{33}G_{12}-G_{23}G_{13})(F_{33}F_{12}-F_{23}F_{13})-(\lambda_1\lambda_2+\lambda_1\lambda_3+\lambda_2\lambda_3)=0\end{cases}$$

$$\begin{cases}\left[G_{11}(G_{22}G_{33}-G_{23}^2)-G_{12}(G_{12}G_{33}-G_{13}G_{23})+G_{13}(G_{12}G_{23}-G_{13}G_{22})\right]\left[F_{11}(F_{22}F_{33}-F_{23}^2)\right. \\ \left.-F_{12}(F_{12}F_{33}-F_{13}F_{23})+F_{13}(F_{12}F_{23}-F_{13}F_{22})\right]-\lambda_1\lambda_2\lambda_3=0.\end{cases}$$

La combinaison de ces trois équations associées à chacun des deux groupements isotopiques X-$^{11}BF_3$ et X-$^{10}BF_3$ constitue un système non

linéaire de six équations à six inconnues ; en réalité cinq seulement de ces six relations sont indépendantes en raison de l'existence de la règle du produit de Teller-Redlich (106) qui lie les produits des paramètres de fréquence

$$\frac{\lambda_1^* \lambda_2^* \lambda_3^*}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} = \frac{\|G^*\|}{\|G\|}$$

*dérivé isotopique

Par suite, les données expérimentales correspondant à la substitution bore 10 -bore 11, seule connue, ne nous permettent de déterminer que cinq constantes de force, la sixième restant arbitraire.

Si l'on choisit F_{12} comme constante de force arbitraire, à partir du système des trois équations ci-dessus, on calcule différentes valeurs F_{11}, F_{22} et F_{33} pour des valeurs discrètes de F_{13} et F_{23}, à partir des fréquences du groupe X-$^{11}BF_3$. Pour les mêmes valeurs de F_{13} et F_{23}, le calcul appliqué aux fréquences de X-$^{10}BF_3$ conduit à F_{11}^*, F_{22}^* et F_{33}^*. Il s'agit alors, en combinant les données des deux groupements de trouver les constantes d'interaction F_{13} et F_{23} qui minimisent simultanément les quantités $F_{11}^* - F_{11}$, $F_{22}^* - F_{22}$ et $F_{33}^* - F_{33}$.

Le calcul est effectué pour plusieurs valeurs de la constante de force d'interaction F_{12} et on retient la valeur qui correspond au meilleur accord entre les déplacements de fréquence calculés et observés. L'erreur sur les constantes de force ainsi obtenues est de $0,05.10^5$ dynes. cm^{-1} soit de l'ordre de grandeur de celle généralement trouvée par la méthode de raffinement.

La résolution du système des trois équations non linéaires est effectuée par une méthode proposée par Durand (31) ; elle consiste à chercher une solution approchée F°_{11}, F°_{22}, F°_{33} et à développer chacune des trois relations en série de Taylor au voisinage de cette solution. Si $P_i(F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{12}, F_{13}, F_{23})$ est l'expression générale de ces trois relations, on a :

$$P_i(F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{12}, F_{13}, F_{23}) = P_i(F^\circ_{11}, F^\circ_{22}, F^\circ_{33}, F^\circ_{12}, F^\circ_{13}, F^\circ_{23}) + \sum_{\substack{i,j \\ j \geqslant i}}^{3} \frac{\partial P_i(F_{11}, F_{22}, F_{33}, F_{12}, F_{13}, F_{23})}{\partial F_{ij}} \Delta F_{ij} + \ldots$$

Quand la solution de départ est suffisamment approchée pour que les termes contenant les dérivées partielles d'ordre égal ou supérieur à 2 puissent être négligés dans le développement, le problème se ramène au calcul des termes ΔF_{ij} par résolution d'un système linéaire. Les perturbations ΔF_{ij} conduisent à des nouvelles valeurs F_{ij} qui permettent de calculer une valeur améliorée des dérivés premières $(\partial P_i) / (\partial F_{ij})$. On poursuit le cycle d'itérations jusqu'à ce que les perturbations deviennent négligeables, ce qui définit la convergence de la méthode ; en fait celle-ci converge en général après quatre à cinq itérations ; l'écart entre déplacements de fréquences calculés et observés n'est jamais supérieur à 2 cm^{-1}.

II - APPLICATION AU CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES VIBRATIONS DE SYMETRIE A_1 DES GROUPES $O-BF_3$, $S-BF_3$ ET $Se-BF_3$

La méthode que nous venons de décrire ne peut être appliquée qu'en l'absence de couplage entre les vibrations du groupe $X-BF_3$ et celles de la partie $(CH_3)_2X$. La recherche des constantes de force approchées a été faite en supposant, en accord avec les résultats obtenus au laboratoire, que la fréquence la plus élevée correspond essentiellement à $\nu_s(BF_3)$ alors que la plus basse provient surtout de $\nu(B-X)$.

1 - Le groupement $O-BF_3$

La bande d'absorption attribuée à la vibration de groupe $\nu_s(COC)$ de la molécule $(CH_3)_2OBF_3$ présente un effet isotopique du bore ; ceci indique l'existence d'un couplage entre ce mouvement et $\nu_s(BF_3)$ de fréquence voisine ; nous avons néanmoins calculé les constantes de force des coordonnées de symétrie A_1 du groupe $O-BF_3$ à partir des données de cette molécule ; celle de $\nu_s(BF_3)$ est trop forte car elle est proche de la valeur calculée par Orville-Thomas (53) pour la molécule de fluorure de bore libre ; ce résultat est dû au couplage que nous avons mentionné ci-dessus car ce dernier entraîne une élévation de la fréquence de la vibration $\nu_s(BF_3)$. Un couplage analogue bien qu'atténué a été mis en évidence expérimentalement dans la molécule $CH_3OCD_3-BF_3$. Par contre, il devient très faible dans la molécule complètement deutériée $(CD_3)_2O-BF_3$. Nous avons fait varier F_{12} entre 0,1 et 1,0 $.10^5$ dynes. cm^{-1} car les constantes d'interaction liaison-liaison ont toujours été trouvées positives ;

nous avons également vérifié que les valeurs négatives ne conviennent pas car les autres constantes d'interaction F_{23}, F_{13} deviennent anormalement grandes. Le tableau VII comprend les valeurs des constantes de force calculées à partir des fréquences de vibration de cette molécule ; le tableau VIII montre que la constante d'interaction F_{12} qui correspond au meilleur accord entre les déplacements de fréquences calculés et observés est $0,5 \cdot 10^5$ dynes. cm^{-1} ; elle conduit au système de constantes de forces et aux déplacements isotopiques ci-dessous.

F_{11} $\nu(BO)$	F_{22} $\nu_s(BF_3)$	F_{33} $\delta_s(BF_3)$	F_{12}	F_{13}	F_{23}
1,588	6,964	1,666	0,5	-0,85	1,10

Les constantes de force liaison-liaison, liaison-angle et angle-angle sont exprimées respectivement en 10^5 dynes. cm^{-1}, 10^{-3} dyne. $radian^{-1}$, 10^{-11} dyne. cm. $radian^{-2}$.

Vibrations de groupe	$\nu_s(BF_3)$		$\delta_s(BF_3)$		$\nu(B\text{-}O)$	
	^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B
$\nu\ ^{10}BF_3$	872	886	659	672	445	447
$\Delta\nu_{exp.}$	14,0		13,0		2,0	
$\Delta\nu_{calc.}$	14,0		14,0		2,0	

Les fréquences de vibration et les déplacements isotopiques sont exprimés en cm^{-1}.

TABLEAU VII - Constantes de force des groupes XBF_3 déterminées à partir des fréquences de vibration des molécules $(CH_3)X\text{-}BF_3$.

	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{12}	F_{13}	F_{23}
$(CD_3)_2O\text{-}^{10}BF_3$	1,602	6,845	1,737	0,100	- 0,950	1,250
	1,607	6,863	1,736	0,200	- 0,950	1,200
	1,615	6,875	1,735	0,300	- 0,950	1,150
$(CD_3)_2O\text{-}^{11}BF_3$	1,575	6,956	1,668	0,400	- 0,850	1,150
	1,588	6,964	1,666	0,500	- 0,850	1,100
	1,604	6,966	1,663	0,600	- 0,850	1,050
	1,624	6,964	1,660	0,700	- 0,850	1,000
	1,647	6,959	1,656	0,800	- 0,850	0,950
	1,671	6,838	1,654	0,900	- 0,850	0,850
	1,701	6,823	1,650	1,000	- 0,850	0,800
$(CH_3)_2S\text{-}^{10}BF_3$	1,343	6,494	1,635	0,100	- 0,900	1,300
	1,239	6,538	1,448	0,200	- 0,650	1,300
	1,246	6,561	1,446	0,300	- 0,650	1,250
$(CH_3)_2S\text{-}^{11}BF_3$	1,256	6,580	1,443	0,400	- 0,650	1,200
	1,256	6,588	1,397	0,500	- 0,600	1,150
	1,271	6,604	1,393	0,600	- 0,600	1,100
	1,291	6,616	1,388	0,700	- 0,600	1,050
	1,300	6,620	1,338	0,800	- 0,550	1,000
	1,317	6,624	1,287	0,900	- 0,500	0,950
	1,344	6,631	1,280	1,000	-0,500	0,900
$(CH_3)_2Se\text{-}^{10}BF_3$	1,445	5,950	1,551	0,100	- 0,850	1,100
	1,553	6,009	1,107	0,200	- 0,400	1,150
	1,481	6,005	1,587	0,300	- 0,900	1,000
$(CH_3)_2Se\text{-}^{11}BF_3$	1,583	6,048	1,048	0,400	- 0,350	1,050
	1,508	6,036	1,582	0,500	- 0,900	0,900
	1,526	6,048	1,579	0,600	- 0,900	0,850
	1,547	6,059	1,575	0,700	- 0,900	0,800
	1,571	6,068	1,571	0,800	- 0,900	0,750
	1,597	6,075	1,566	0,900	- 0,900	0,700
	1,626	6,081	1,561	1,000	- 0,900	0,650

TABLEAU VIII - Fréquences calculées des vibrations de symétrie A_1 des groupes X-BF_3 (^{10}B et ^{11}B).

	$\nu_{obs.}$		$F_{12} = F[\nu_s(BF_3) \longleftrightarrow \nu(BO)]$								
			0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$(CD_3)_2O$-$^{10}BF_3$	$\nu_s(BF_3)_{11}$	872,0	871,4	871,4	871,7	872,0	872,0	872,1	872,1	872,1	871,6
	$\delta_s(BF_3)_{11}$	659,0	658,8	659,0	659,0	658,4	658,5	658,5	658,5	658,6	658,9
	$\nu(BO)_{11}$	447,0	446,9	446,8	446,8	447,0	447,0	447,0	446,9	446,9	446,9
	$\nu_s(BF_3)_{10}$	886,0	886,3	886,3	886,3	886,0	886,0	886,0	885,9	885,9	886,4
	$\delta_s(BF_3)_{10}$	672,0	672,2	672,1	672,0	672,6	672,5	672,5	672,4	672,4	672,1
$(CD_3)_2O$-$^{11}BF_3$	$\nu(BO)_{10}$	449,0	449,1	449,2	449,2	448,9	449,0	449,0	449,1	449,1	449,1
	$\Delta\nu_s(BF_3)$	14,0	14,9	14,9	14,6	14,0	14,0	13,9	13,8	13,8	13,8
	$\Delta\delta_s(BF_3)$	13,0	13,4	13,1	13,0	14,0	15,0	15,0	14,9	13,8	13,2
	$\Delta\nu(BO)$	2,0	2,2	2,4	2,4	1,9	2,0	2,0	2,2	2,2	2,2
	$\nu_{obs.}$		$[F_{12} = F\ \nu_s(BF_3) \longleftrightarrow \nu(BO)]$								
			0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$(CH_3)_2S$-$^{10}BF_3$	$\nu_s(BF_3)_{11}$	828,0	827,8	827,8	827,8	827,9	827,8	827,8	827,9	827,8	827,8
	$\delta_s(BF_3)_{11}$	620,0	619,70	618,8	618,9	619,0	618,9	618,9	619,0	618,9	618,7
	$\nu(BO)_{11}$	310,1	309,0	309,5	309,4	309,4	309,4	309,4	309,4	309,4	309,5
	$\nu_s(BF_3)_{10}$	837,0	837,2	837,3	837,2	837,2	837,3	837,3	837,2	837,3	837,3
	$\delta_s(BF_3)_{10}$	635,0	635,3	636,2	636,1	636,0	636,1	636,1	636,0	636,1	636,3
$(CH_3)_2S$-$^{11}BF_3$	$\nu(BO)_{10}$	310,1	311,0	310,5	310,6	310,6	310,6	310,6	310,6	310,6	310,5
	$\Delta\nu_s(BF_3)$	9,0	9,4	8,5	9,4	9,3	9,5	9,5	9,3	9,5	9,5
	$\Delta\delta_s(BF_3)$	15,0	15,6	17,4	17,2	17,0	17,2	17,2	17,0	17,2	17,6
	$\Delta\nu(BO)$	0,0	2,0	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0
	$\nu_{obs.}$		$[F_{12} = F\ \nu(BF_3) \longleftrightarrow \nu(BO)]$								
			0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$(CH_3)_2Se$-$^{10}BF_3$	$\nu_s(BF_3)_{11}$	812,0	811,6	811,5	811,8	811,6	811,8	811,8	811,8	811,8	811,8
	$\delta_s(BF_3)_{11}$	618,0	617,3	616,0	617,5	616,0	617,6	617,6	617,7	617,7	617,8
	$\nu(BO)_{11}$	256,0	255,3	255,8	255,1	255,9	255,1	255,1	255,0	255,0	255,0
	$\nu_s(BF_3)_{10}$	825,0	825,4	825,7	825,3	825,7	825,2	825,2	825,2	825,2	825,2
	$\delta_s(BF_3)_{10}$	630,0	630,7	631,9	630,5	631,9	630,4	630,4	630,3	630,3	630,3
$(CH_3)_2Se$-$^{11}BF_3$	$\nu(BO)_{10}$	256,0	256,7	256,2	256,8	256,2	256,9	256,9	256,9	257,0	257,0
	$\Delta\nu_s(BF_3)$	13,0	13,8	14,2	13,5	14,2	13,4	13,4	13,4	13,4	13,4
	$\Delta\delta_s(BF_3)$	12,0	13,4	15,9	13,0	15,9	12,8	12,8	12,6	12,6	12,5
	$\Delta\nu(BO)$	0,0	1,4	0,4	1,7	0,3	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0

Les fréquences et les déplacements isotopiques sont exprimés en cm^{-1}.

2 - Le groupement $S-BF_3$

En raison de l'absence de couplage entre les vibrations A_1 des groupes $S-BF_3$ et les mouvements de la partie $(CH_3)_2S$, la molécule $(CH_3)_2S-BF_3$ représente un cas favorable pour l'application de la méthode.

Les constantes de force obtenues pour des valeurs du terme d'interaction F_{12} allant de 0,1 à 1,00.10^5 dynes.cm^{-1} ainsi que les déplacements de fréquences qui leur correspondent sont donnés dans les tableaux VII et VIII. Le meilleur accord entre déplacements isotopiques calculés et observés est obtenu pour $F_{12} = 0,4 \cdot 10^5$ dynes.cm^{-1}. Il en résulte les constantes de force et les déplacements de fréquences suivants exprimés dans les mêmes unités que pour OBF_3.

F_{11} $\nu(BS)$	F_{22} $\nu_s(BF_3)$	F_{33} $\delta_s(BF_3)$	F_{12}	F_{13}	F_{23}
1,256	6,580	1,443	0,4	-0,65	1,20

Vibrations de groupe	$\nu_s(BF_3)$		$\delta_s(BF_3)$		$\nu(B-S)$	
	^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B
	828	837	620	635	341	341
$\Delta\nu_{exp}$	9,0		15,0		0,0	
$\Delta\nu_{calc}$	9,3		17,0		1,2	

3 - Le groupement $Se-BF_3$

Nous avons calculé de la même manière les constantes de force du groupe $SeBF_3$ en utilisant la valeur 256 cm^{-1} proposée par Le Calvé (54, 55a) pour la vibration ν(B-Se) dans $(CH_3)_2Se-BF_3$. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VII. La constante de force de la liaison B-Se est supérieure à celle de la liaison B-S et voisine de celle de la liaison B-O ; notons que Palko (72, 73) en se basant sur l'étude des constantes d'équilibre de la réaction

$$D.\ ^{11}BF_{3\ (\ell)} + {}^{10}BF_{3\ (g)} \rightleftharpoons D.\ ^{10}BF_{3\ (\ell)} + {}^{11}BF_{3(g)}$$

dans laquelle D est un donneur d'électrons propose pour la constante de force de la liaison B-X l'ordre B-O $>$ B-Se $>$ B-S. Il explique ce résultat un peu inattendu de la façon suivante : la force de la liaison B-X dépend de la charge transférée de l'atome X vers l'atome de bore ; or celle-ci est fonction de deux facteurs :

- le pouvoir donneur de l'atome X : celui de S bien que proche de celui de Se serait néanmoins supérieur
- la polarisabilité de l'atome X : celle de Se est nettement plus grande que celle de S.

De sorte que la charge transférée du sélénium vers le bore serait plus grande que du soufre vers le bore et par suite la liaison B-Se plus forte que B-S.

Bien que nos résultats semblent corroborer ceux de Palko, la proximité des valeurs des constantes de force des liaisons B-Se et B-O est inacceptable ; ceci indique plutôt que ν(B-Se) n'est pas à 256 cm^{-1} mais doit avoir un nombre d'ondes plus faible. La valeur 256 cm^{-1} représente la limite inférieure des spectres de vibration de $(CH_3)_2Se-BF_3$ enregistrés jusqu'ici ; il est donc impossible de calculer les constantes de force des vibrations A_1 du groupe $Se-BF_3$ à partir des déplacements isotopiques produits par la substitution bore 10 - bore 11.

Comme nous l'exposerons plus loin, nous avons néanmoins déterminé un champ de force approché de la molécule $(CH_3)_2Se-BF_3$; il correspond à un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et observées des déplacements isotopiques. Il permet en outre de situer ν(B-Se) vers 200 cm^{-1} et

δ(CSeC) à 247 cm^{-1} ; ce dernier résultat nous conduit donc à attribuer la fréquence 256 cm^{-1} à la vibration δ_s(CSeC) au lieu de ν(B-Se). On trouve pour les constantes de force et les déplacements de fréquences ci-dessous exprimés dans les mêmes unités que pour OBF_3

F_{11} $\nu_s(BF_3)$	F_{22} ν(B-Se)	F_{33} $\delta_s(BF_3)$	F_{12}	F_{13}	F_{23}
1,10	6,40	1,400	0,60	-0,60	1,00

Vibrations de groupe	$\nu_s(BF_3)$		$\delta_s(BF_3)$		ν(B-Se)	
	^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B		
	812,0	825	618,0	630,0	-	-
$\Delta\nu_{exp}$	13,0		18,0		-	
$\Delta\nu_{calc}$	11,0		14,7		8	

III - APPLICATION AU CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES VIBRATIONS DE SYMETRIE E DU GROUPE O-BF_3

Nous avons appliqué la méthode de calcul des constantes de force à partir des effets isotopiques du bore aux vibrations de type E ; les fréquences expérimentales de celles-ci ne sont connues que pour le groupe O-BF_3 ; le calcul ne peut donc être effectué dans le cas de S-BF_3 et Se-BF_3.

Nous avons choisi comme paramètre la constante de force $F\left[\nu_d(BF_3) \leftrightarrow \delta_d(BF_3)\right]$ et nous l'avons fait varier de 0,1 à 1,00. 10^{-3} dyne. rad^{-1}.

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous.

F^*_{11}	F^*_{22}	F^*_{33}	F^*_{12}	F^*_{13}	F^*_{23}
4,184	1,876	0,781	0,100	0,400	0,400
2,675	3,165	0,799	0,200	0,700	0,100
2,992	2,869	0,780	0,300	0,700	0,200
1,160	3,368	1,522	0,400	0,400	0,200
1,410	3,448	1,579	0,500	0,800	0,200
3,860	1,479	1,313	0,600	0,500	0,700
2,045	2,812	1,497	0,700	1,000	0,100
2,071	2,740	1,527	0,800	1,000	0,200
3,226	1,697	1,418	0,900	0,600	0,700
3,204	1,606	1,544	1,000	0,800	0,600

Les constantes de force liaison-liaison, liaison-angle et angle-angle sont exprimées respectivement en 10^5 dynes. cm^{-1}, 10^{-3} dyne. $rad.^{-1}$, 10^{-11} dyne. cm. $rad.^{-2}$.

$$^*F_{11} = F\left[\nu_d(BF_3)\right] \qquad F_{12} = F\left[\nu_d(BF_3) \leftrightarrow \delta_d(BF_3)\right]$$

$$F_{22} = F\left[\delta_d(BF_3)\right] \qquad F_{13} = F\left[\nu_d(BF_3) \leftrightarrow r_d(BF_3)\right]$$

$$F_{33} = F\left[r_d(BF_3)\right] \qquad F_{23} = F\left[\delta_d(BF_3) \leftrightarrow r_d(BF_3)\right]$$

Une solution paraît physiquement plus satisfaisante que les autres car elle est la seule à donner pour $F\left[\nu_d(BF_3)\right]$ une valeur compatible avec celle de $F\left[\nu_s(BF_3)\right]$ calculée précédemment ; elle correspond à la valeur $0,10 \cdot 10^{-3}$ dyne. $rad.^{-1}$ du terme d'interaction $F\left[\nu_d(BF_3) \leftrightarrow \delta_d(BF_3)\right]$.

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES MOLECULES $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$

Pour effectuer le calcul des constantes de force des molécules $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$ nous avons utilisé les fréquences de vibration et les attributions proposées par Le Calvé (54, 55a, 55b) et par Palko (15, 16). Les nombres d'ondes des dérivés du sulfure et du séléniure diméthyliques sont ceux de l'état solide ; pour $(CH_3)_2OBF_3$ nous avons utilisé simultanément les fréquences du liquide et du solide car elles se complètent.

Un champ de force approché de toutes les molécules a été obtenu en transférant d'une part les constantes de force des groupes XBF_3 isolés obtenues précédemment, d'autre part celles des bases de Lewis présentées dans la deuxième partie du mémoire. Les fréquences calculées décrivent assez bien les résultats expérimentaux quand il n'y a pas couplage entre les mouvements de l'acide et ceux de la base, ce qui est le cas des composés $(CD_3)_2OBF_3$, $(CH_3)_2SBF_3$ et $(CH_3)_2SeBF_3$. Dans le cas des complexes éther diméthylique-BF_3, nous avons pu en outre, grâce aux nombreuses données expérimentales disponibles, effectuer un raffinement de ce champ de force initial.

I - ETHER DIMETHYLIQUE-TRIFLUORURE DE BORE

Cinq vibrations correspondant aux trois torsions $t(BF_3)A''$, $t(CH_3)A'$ et $t(CH_3)A''$ et à deux déformations $\delta(BOC)A'$ et $\delta(BOC)A''$ sont attendues au-dessous de 250 cm^{-1} ; or on observe une absorption vers 200 cm^{-1} et un massif très large entre 100 et 10 cm^{-1}. Nous avons par suite donné aux constantes de force des mouvements décrits ci-dessus des valeurs qui nous ont paru raisonnables (tableau IX.).

TABLEAU IX - Constantes de force du complexe éther diméthylique-fluorure de bore (*).

$F[CH_s]$	= 5,091	(0,011)	$F[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow CO]$	= - 0,557 (0,026)
$F[CH_a]$	= 4,966	(0,011)	$F[\delta'_s(CH_3) \leftrightarrow r_{//}(CH_3)]$	= - 0,058 (0,012)
$F[\delta_s(CH_3)]$	= 0,659	(0,004)	$F[\delta_a(CH_3) \leftrightarrow r_{\perp}(CH_3)]$	= - 0,067 (0,018)
$F[\delta'_s(CH_3)]$	= 0,566	(0,006)	$F[r_{//}(CH_3) \leftrightarrow CO]$	= - 0,114 (0,020)
$F[\delta_a(CH_3)]$	= 0,562	(0,008)	$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow \delta_s(BF_3)]$	= 1,05
$F[r_{//}(CH_3)]$	= 0,836	(0,009)		
$F[r_{\perp}(CH_3)]$	= 0,832	(0,006)	$F[\nu'_s(BF_3) \leftrightarrow \delta'_s(BF_3)]$ $F[\nu_a(BF_3) \leftrightarrow \delta_a(BF_3)]$	= 0,10
$F[BF_s]$	= 5,536			
$F[BF_a]$	= 4,795		$F[\nu'_s(BF_3) \leftrightarrow r_{//}(BF_3)]$ $F[\nu_a(BF_3) \leftrightarrow r_{\perp}(BF_3)]$	= 0,40
$F[\delta_s(BF_3)]$	= 1,663			
$F[\delta'_s(BF_3)]$	= 1,876			
$F[\delta_a(BF_3)]$	= 1,876		$F[CO \leftrightarrow CO]$	= 0,330 (0,054)
			$F[CO \leftrightarrow \delta_s(COC)]$	= 0,100
$F[r_{//}(BF_3)]$ $F[r_{\perp}(BF_3)]$	= 0,780		$F[\delta_s(CH_3)^{I} \leftrightarrow \delta_s(CH_3)^{II}]$	= 0,014 (0,004)
			$F[r_{//}(CH_3)^{I} \leftrightarrow r_{//}(CH_3)^{II}]$	= 0,001 (0,010)
$F[CO]$	= 4,394	(0,070)	$F[r_{\perp}(CH_3)^{I} \leftrightarrow r_{\perp}(CH_3)^{II}]$	= - 0,021 (0,006)
$F[BO]$	= 1,604		$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow CO]$	= - 0,200
$F[\delta(COC)]$	= 1,300		$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow BO]$	= 0,600
$F[\delta(BOC)]$	= 0,300		$F[\delta_s(BF_3) \leftrightarrow BO]$	= - 0,85
$F[t(CH_3)]$	= 0,025		$F[\delta'_s(BF_3) \leftrightarrow r_{//}(BF_3)]$	= 0,40
$F[t(BF_3)]$	= 0,200		$F[CH \leftrightarrow CH]$	= 0,047
			$F[BF \leftrightarrow BF]$	= 0,965

( ) Les nombres mis entre parenthèses correspondent aux erreurs standard obtenues par la méthode des moindres carrés. Ils n'apparaissent que pour les constantes de force raffinées par cette méthode.

(*) Les constantes de force sont exprimées en 10^5 dynes. cm^{-1} ; 10^{-3} dynes-radian^{-1} ; 10^{-11} dynes.cm.radian^{-2} respectivement pour les termes liaison-liaison, angle-liaison et angle-angle.

1 - Recherche du champ de force

En raison d'interactions entre mouvements de l'éther et du groupe OBF_3 dans les composés $(CH_3)_2OBF_3$ et $CH_3OCD_3BF_3$, nous avons d'abord calculé les fréquences de la molécule $(CD_3)_2OBF_3$ suivant la méthode que nous venons de décrire. Le tableau ci-dessous montre que les nombres d'ondes des vibrations de groupe $\nu_s(BF_3)$, $\delta_s(BF_3)$ et $\nu(BO)$ sont peu modifiés quand les constantes de force de OBF_3 isolé sont utilisées pour calculer ces mêmes fréquences dans la molécule complète, ce qui montre que le champ de force obtenu pour OBF_3 isolé représente bien celui de ce même groupe dans le composé d'addition.

Vibrations de groupe	OBF_3			$(CD_3)_2O\text{-}BF_3$		
	^{11}B ν cm^{-1}	^{10}B ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	^{11}B ν cm^{-1}	^{10}B ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}
$\nu_s(BF_3)$	872,0	886,0	14,0	873,5	885,6	12,1
$\delta_s(BF_3)$	658,5	672,5	14,0	658,2	673,7	15,5
$\nu(B\text{-}O)$	447,0	449,0	2,0	448,7	449,9	1,2

Pour améliorer le champ de force approché, il a suffi de raffiner les constantes de force relatives à l'éther. Dans ce but nous avons conservé, pour les composés d'addition, les attributions des vibrations de déformation $\delta(CH_3)$ et $\delta(CD_3)$ établies pour les molécules libres ; aucune interprétation n'avait été proposée par les auteurs précédents.

Nous avons été amenés à introduire et à fixer une constante d'interaction $F\left[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow \nu(C\text{-}O)\right]$ afin d'améliorer l'accord entre les fréquences $\nu_s(COC)$ calculées et observées et de rendre mieux compte du déplacement isotopique produit sur cette vibration par la substitution bore 10 - bore 11 dans les molécules $(CH_3)_2OBF_3$ et $CH_3OCD_3BF_3$.

Le champ de force obtenu est présenté dans le tableau IX.

2 - Attributions des spectres infrarouges et Raman

Les fréquences de vibration expérimentales et calculées ainsi que les distributions d'énergie potentielle sont présentées dans les tableaux X, XI et XII. Nous discuterons uniquement les régions qui posent un problème d'interprétation.

Vibrations de valence des groupements méthyles

Au cours de l'étude de la molécule $(CH_3)_2O$ nous avons conclu, à partir des résultats du calcul, à l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration $\nu_s(CH_3)$ et une vibration harmonique $2\delta(CH_3)$. Dans le dérivé $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$ Derouault (30c) conclut à la présence d'une résonance de Fermi analogue mais plus faible que celle de l'éther libre. Ceci est confirmé par la comparaison des déplacements de fréquence entraînés par la complexation dans $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$ et $(CH_3)_3N\text{-}BF_3$. On sait en effet qu'il existe une résonance de Fermi dans le cas de l'amine (30a, 38), semblable à celle de l'éther diméthylique, alors que dans le composé d'addition l'absence de ce phénomène est mise en évidence par la faible intensité des bandes d'absorption dues à $2\delta(CH_3)$.

	$(CH_3)_2O\text{-}BF_3$	$(CH_3)_2O$	$\Delta\nu$	$(CH_3)_3N\text{-}BF_3$	$(CH_3)_3N$	$\Delta\nu$
$\nu_s(CH_3)$	2976	2815	160	2888	2774	114
$\nu'_s(CH_3)$	3030	2925	95	2923	2872	51
$\nu_a(CH_3)$	3068	2985	95	3033	2978	55

Par suite pour effectuer le calcul, nous avons pris les fréquences du dérivé hydrogéné, contrairement à ce que nous avons fait dans le cas de la molécule libre. Les fréquences calculées $\nu'_s(CD_3)$ et $\nu_a(CD_3)$ des deux molécules $CH_3OCD_3\text{-}BF_3$ et $(CD_3)_2O\text{-}BF_3$ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Par contre, pour $\nu_s(CD_3)$, l'écart est important et sa valeur calculée se situe toujours au centre du massif formé par les trois bandes d'absorption ou de diffusion (30c, 54) ; ceci est une nouvelle façon de mettre en évidence la résonance entre les niveaux $\nu_s(CD_3)$ et $2\delta(CD_3)$.

TABLEAU X - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$ (^{11}B et ^{10}B).

$(CH_3)_2O\text{-}^{11}BF_3$			$(CH_3)_2O\text{-}^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*
3073	3074,5	99 $\nu'_s(CH_3)$	3073	3074,5	98 $\nu'_s(CH_3)$
3073	3071,5	99 $\nu'_s(CH_3)$	3073	3071,5	99 $\nu'_s(CH_3)$
3044	3044,1	99 $\nu_a(CH_3)$	3044	3044,1	99 $\nu_a(CH_3)$
3044	3043,9	99 $\nu_a(CH_3)$	3044	3043,9	99 $\nu_a(CH_3)$
2976	2976,3	99 $\nu_s(CH_3)$	2976	2976,3	99 $\nu_s(CH_3)$
2976	2975,7	99 $\nu_s(CH_3)$	2976	2975,7	99 $\nu_s(CH_3)$
1479	1473,9	96 $\delta'_s(CH_3)$	-	1473,9	97 $\delta'_s(CH_3)$
-	1471,1	97 $\delta'_s(CH_3)$	-	1471,1	97 $\delta'_s(CH_3)$
1465	1461,5	98 $\delta_a(CH_3)$	1465	1461,5	98 $\delta_a(CH_3)$
-	1460,1	98 $\delta_a(CH_3)$	-	1460,1	98 $\delta_a(CH_3)$
1452	1454,8	100 $\delta_s(CH_3)$	1453	1454,8	100 $\delta_s(CH_3)$
1427	1427,6	100 $\delta_s(CH_3)$	1427	1427,6	100 $\delta_s(CH_3)$
1267	1259,4	66 $r_{//}(CH_3)$	1269	1268,6	59 $\nu'_s(BF_3)$; 17 $r_{//}(CH_3)$ 20 $\delta'_s(BF_3)$
1214	1218,1	76 $\nu'_s(BF_3)$; 23 $\delta'_s(BF_3)$	1250	1254,8	50 $r_{//}(CH_3)$; 22 $\nu'_s(BF_3)$
1185	1181,4	93 $r_{\perp}(CH_3)$	1218	1214,1	77 $\nu_a(BF_3)$; 30 $\delta_a(BF_3)$
1173	1170,8	66 $\nu_a(BF_3)$; 12 $\delta_a(BF_3)$	1185	1181,4	94 $r_{\perp}(CH_3)$
1165	1158,4	73 $r_{//}(CH_3)$; 12 ν(CO)	-	1159,7	84 $r_{//}(CH_3)$; 14 ν(CO)
1143	1142,0	91 $r_{\perp}(CH_3)$	1144	1142,1	92 $r_{\perp}(CH_3)$
1006	1009,0	99 ν(CO)	1006	1009,1	99 ν(CO)
918	920,5	47 ν(CO) ; 37 $\nu_s(BF_3)$ 16 $r_{//}(CH_3)$;	925	926,1	48 $\nu_s(BF_3)$; 39 ν(CO) 13 $r_{//}(CH_3)$
819	850,8	61 $\nu_s(BF_3)$; 20 ν(CO) 10 $\delta_s(BF_3)$	827	858,9	70 $\nu_s(BF_3)$; 17 $\delta_s(BF_3)$ 13 ν(CO)
664	658,9	85 $\delta_s(BF_3)$; 14 ν(BO)	678	674,1	84 $\delta_s(BF_3)$; 16 ν(BO)
506	505,5	72 $\delta'_s(BF_3)$; 22 $\nu'_s(BF_3)$	506	507,3	70 $\delta'_s(BF_3)$; 23 $\nu'_s(BF_3)$
506	497,1	72 $\delta_a(BF_3)$; 26 $\nu_a(BF_3)$	506	497,2	75 $\delta_a(BF_3)$; 24 $\nu_a(BF_3)$
499	491,0	64 ν(BO) ; 31 δ(COC)	499	492,1	59 ν(BO) ; 33 δ(COC)
-	421,2	37 δ (COC) ; 25 ν(BO) 27 $r_{//}(BF_3)$	-	422,0	35 δ (COC) ; 27 ν(BO) 26 $r_{//}(BF_3)$
343	334,8	66 $r_{\perp}(BF_3)$; 15 δ(BOC) 15 $t(BF_3)$	344	335,1	66 $r_{\perp}(BF_3)$; 14 $t(BF_3)$
-	284,8	64 $r_{//}(BF_3)$; 25 ν(BO) 16 δ(COC)	-	286,1	64 $r_{//}(BF_3)$; 25 ν(BO)
-	231,3	75 $t(BF_3)$; 16 $r_{\perp}(BF_3)$	-	231,5	75 $t(BF_3)$
-	221,0	81 $t(CH_3)$	-	221,2	80 $t(CH_3)$
-	202,6	88 $t(CH_3)$	-	202,6	88 $t(CH_3)$
-	132,4	78 δ(BOC) ; 19 $r_{\perp}(BF_3)$	-	132,4	77 δ(BOC)
-	117,5	77 δ(BOC) ; 11 $t(CH_3)$	-	116,7	76 δ(BOC)

* Les distributions d'énergie potentielle rapportées dans ce tableau sont celles qui ont des valeurs supérieures à 10 %.

Le tiret signifie que la fréquence expérimentale n'est pas connue.

Les fréquences sont exprimées en cm^{-1}.

TABLEAU XI - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules $(CD_3)_2O\text{-}BF_3$ (^{11}B et ^{10}B).

$(CD_3)_2O\text{-}^{11}BF_3$			$(CD_3)_2O\text{-}^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*
2308	2302,4	97 $\nu'_s(CD_3)$	2308	2302,4	97 $\nu'_s(CD_3)$
2308	2294,3	98 $\nu'_s(CD_3)$	2308	2294,3	98 $\nu'_s(CD_3)$
2280	2273,9	98 $\nu_a(CD_3)$	2280	2273,9	98 $\nu_a(CD_3)$
2280	2273,7	98 $\nu_a(CD_3)$	2280	2273,7	98 $\nu_a(CD_3)$
2167	2143,5	98 $\nu_s(CD_3)$	2167	2143,5	98 $\nu_s(CD_3)$
2167	2141,6	99 $\nu_s(CD_3)$	2167	2141,6	99 $\nu_s(CD_3)$
1215	1219,5	78 $\nu'_s(BF_3)$; 20 $\delta'_s(BF_3)$	1260	1265,3	78 $\nu'_s(BF_3)$; 20 $\delta'_s(BF_3)$
1184	1169,0	78 $\nu_a(BF_3)$; 20 $\delta_a(BF_3)$	1223	1213,8	78 $\nu_a(BF_3)$; 20 $\delta_a(BF_3)$
1129	1124,2	42 $\delta_s(CD_3)$; 41 $\nu(CO)$ 17 $r_{//}(CD_3)$	1129	1124,5	42 $\nu(CO)$; 41 $\delta_s(CD_3)$ 17 $r_{//}(CD_3)$
-	1088,5	53 $\delta_s(CD_3)$; 28 $\delta'_s(CD_3)$	-	1088,5	53 $\delta_s(CD_3)$; 28 $\delta'_s(CD_3)$
-	1067,3	89 $\delta_s(CD_3)$	-	1067,3	75 $\delta_s(CD_3)$; 12 $\delta'_s(CD_3)$ 13 $\nu(CO)$
-	1065,5	75 $\delta'_s(CD_3)$; 17 $\delta_s(CD_3)$	-	1065,5	75 $\delta'_s(CD_3)$; 18 $\delta_s(CD_3)$
-	1058,2	93 $\delta_a(CD_3)$	-	1058,2	92 $\delta_a(CD_3)$
-	1058,1	99 $\delta_a(CD_3)$	-	1058,2	99 $\delta_a(CD_3)$
-	1056,2	61 $\delta'_s(CD_3)$; 11 $\delta_s(CD_3)$ 17 $r_{//}(CD_3)$	-	1056,3	60 $\delta'_s(CD_3)$; 16 $r_{//}(CD_3)$ 11 $\delta_s(CD_3)$
-	1036,3	83 $\nu(CO)$; 18 $r_{//}(CD_3)$	-	1036,3	82 $\nu(CO)$; 18 $r_{//}(CD_3)$
944	937,4	91 $r_{\perp}(CD_3)$	945	937,9	90 $r_{\perp}(CD_3)$
872	873,2	78 $\nu_s(BF_3)$; 15 $\delta_s(BF_3)$	886	885,2	73 $\nu_s(BF_3)$; 18 $\delta_s(BF_3)$ 10 $\nu(BO)$
-	860,1	95 $r_{\perp}(CD_3)$	-	860,1	95 $r_{\perp}(CD_3)$
-	842,6	79 $r_{//}(CD_3)$; 14 $\nu(CO)$	-	842,6	79 $r_{//}(CD_3)$; 14 $\nu(CO)$
777	767,1	50 $\nu(CO)$; 43 $r_{//}(CD_3)$	778	767,4	50 $\nu(CO)$; 44 $r_{//}(CD_3)$
659	658,3	84 $\delta_s(BF_3)$; 16 $\nu(BO)$	672	673,7	83 $\delta_s(BF_3)$; 17 $\nu(BO)$
502	506,0	73 $\delta'_s(BF_3)$; 23 $\nu'_s(BF_3)$	503	506,1	73 $\delta'_s(BF_3)$; 23 $\nu'_s(BF_3)$
502	497,0	76 $\delta_a(BF_3)$; 24 $\nu_a(BF_3)$	503	497,0	76 $\delta_a(BF_3)$; 24 $\nu_a(BF_3)$
452	448,0	79 $\nu(BO)$; 14 $\delta(COC)$	452	449,1	78 $\nu(BO)$; 14 $\delta(COC)$
-	383,0	41 δ (COC) ; 36 $r_{//}(BF_3)$	-	383,6	42 δ (COC) ; 36 $r_{//}(BF_3)$
332	321,9	73 $r_{\perp}(BF_3)$; 13 $\delta(BOC)$	332	323,2	73 $r_{\perp}(BF_3)$
296	271,9	56 $r_{//}(BF_3)$; 25 $\delta(COC)$	296	273,0	56 $r_{//}(BF_3)$; 25 $\delta(COC)$ 23 $\nu(BO)$
-	213,4	84 $t(BF_3)$	-	213,6	84 $t(BF_3)$
-	174,7	70 $t(CD_3)$	-	175,0	70 $t(CD_3)$
-	149,5	80 $t(CD_3)$	-	149,5	80 $t(CD_3)$
-	116,8	67 $\delta(BOC)$	-	116,8	67 $\delta(BOC)$
-	97,0	68 $\delta(BOC)$	-	97,0	68 $\delta(BOC)$

* même légende que pour le tableau X.

TABLEAU XII - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules CH_3OCD_3-BF_3 (^{11}B et ^{10}B).

CH_3OCD_3-$^{11}BF_3$			CH_3OCD_3-$^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*
3073	3073,0	99 $\nu'_s(CH_3)$	3073	3073,0	99 $\nu'_s(CH_3)$
3044	3044,0	99 $\nu_a(CH_3)$	3044	3044,0	99 $\nu_a(CH_3)$
2976	2976,0	99 $\nu_s(CH_3)$	2976	2976,0	99 $\nu_s(CH_3)$
2305	2298,4	97 $\nu'_s(CD_3)$	2305	2298,4	97 $\nu'_s(CD_3)$
2277	2273,8	97 $\nu_a(CD_3)$	2277	2273,8	98 $\nu_a(CD_3)$
2136	2142,5	98 $\nu_s(CD_3)$	2136	2142,5	98 $\nu_s(CD_3)$
1469	1472,5	97 $\delta'_s(CH_3)$	1469	1472,5	97 $\delta'_s(CH_3)$
1456	1460,8	98 $\delta_a(CH_3)$	1456	1460,8	98 $\delta_a(CH_3)$
1442	1441,2	100 $\delta_s(CH_3)$	1442	1441,2	100 $\delta_s(CH_3)$
1231	1228,3	66 $r_{/\!/}(CH_3)$; 12 ν(CO)	1259	1265,8	75 $\nu'_s(BF_3)$; 20 $\delta'_s(BF_3)$
1221	1215,5	76 $\nu'_s(BF_3)$; 21 $\delta'_s(BF_3)$	-	1224,4	65 $r_{/\!/}(CH_3)$; 10 ν(CO)
1180	1169,3	65 $\nu_a(BF_3)$; 11 $\delta_a(BF_3)$	1221	1213,3	65 $\nu_a(BF_3)$; 12 $\delta_a(BF_3)$
1167	1164,0	92 $r_\perp(CH_3)$	-	1164,3	92 $r_\perp(CH_3)$
1095	1091,4	84 $\delta_s(CD_3)$; 17 ν(CO)	1095	1091,5	84 $\delta_s(CD_3)$; 17 ν(CO)
1070	1071,2	72 $\delta'_s(CD_3)$	1070	1071,3	72 $\delta'_s(CD_3)$; 17 ν(CO)
1060	1058,0	99 $\delta_a(CD_3)$	1060	1058,0	99 $\delta_a(CD_3)$
1045	1048,9	63 ν(CO) ; 18 $\delta_s(CH_3)$	1045	1049,0	50 ν(CO) ; 20 $\delta'_s(CD_3)$ 15 $\delta_s(CD_3)$
951	953,4	47 ν(CO) ; 28 $r_{/\!/}(CD_3)$	949	954,4	46 ν(CO) ; 27 $r_{/\!/}(CD_3)$
905	898,1	87 $r_\perp(CD_3)$	906	899,2	80 $r_\perp(CD_3)$
877	871,8	78 $\nu_s(BF_3)$; 14 $\delta_s(BF_3)$	889	881,8	65 $\nu_s(BF_3)$; 16 $\delta_s(BF_3)$
796	799,8	47 ν(CO) ; 46 $r_{/\!/}(CD_3)$	799	800,6	48 ν(CO) ; 47 $r_{/\!/}(CD_3)$
655	658,6	84 $\delta_s(BF_3)$; 16 ν(BO)	679	673,8	83 $\delta_s(BF_3)$; 17 ν(BO)
504	506,4	72 $\delta'_s(BF_3)$; 23 $\nu'_s(BF_3)$	506	506,6	72 $\delta'_s(BF_3)$; 23 $\nu'_s(BF_3)$
504	497,0	75 $\delta_a(BF_3)$; 24 $\nu_a(BF_3)$	506	497,1	75 $\delta_a(BF_3)$; 24 $\nu_a(BF_3)$
466	467,0	69 ν(BO) ; 23 δ (COC)	467	468,2	68 ν(BO) ; 23 δ (COC)
-	402,5	39 δ (COC) ; 29 $r_{/\!/}(BF_3)$ 17 ν(BO)	-	403,2	40 δ (COC) ; 30 $r_{/\!/}(BF_3)$
338	327,8	68 $r_\perp(BF_3)$; 14 δ(BOC) 12 $t(BF_3)$	338	329,1	69 $r_\perp(BF_3)$
-	279,3	61 $r_{/\!/}(BF_3)$; 23 ν(BO) 19 δ (COC)	-	280,5	60 $r_{/\!/}(BF_3)$; 23 ν(BO) 19 δ (COC)
-	221,4	78 $t(BF_3)$; 15 $r_\perp(BF_3)$	-	221,5	78 $t(BF_3)$
-	211,0	83 $t(CH_3)$	-	211,2	82 $t(CH_3)$
-	167,3	70 $t(CD_3)$	-	167,4	69 $t(CD_3)$
-	123,4	73 δ(BOC)	-	123,4	73 δ(BOC)
-	103,8	66 δ(BOC)	-	103,9	66 δ(BOC)

*même légende que pour le tableau X.

Vibrations de déformation des groupements méthyles

Nous avons pu, à partir des résultats obtenus pour la molécule libre, préciser les attributions des vibrations de déformation des groupements CH_3 et CD_3. Elles sont indiquées dans les tableaux X, XI et XII.

Par ailleurs le calcul confirme l'absence d'effet isotopique bore 10 - bore 11 sur ces mouvements.

Vibrations de balancement des groupes méthyles

Les distributions d'énergie potentielle des vibrations de balancement des groupes CH_3 sont en accord avec les attributions des spectres ; elles confirment notamment la séquence proposée par Le Calvé (54) pour les molécules diméthylées $(CH_3)_2X$; soit par ordre de fréquences décroissantes : $r_{//}(A_1)$, $r_{\perp}(B_2)$, $r_{\perp}(A_2)$ et $r_{//}(B_1)$. En outre pour les groupements deutériométhylés, on retrouve le couplage entre les mouvements $r_{//}(CD_3)$ et $\nu(CO)$, déjà mis en évidence dans la molécule libre, avec une intensité comparable.

Vibrations de valence $\nu'_s(BF_3)$ et $\nu_a(BF_3)$

Pour rendre compte de l'éclatement de la vibration de valence dégénérée, $\nu_d(BF_3)$, il a été nécessaire de différencier la constante de force de la liaison B-F située dans le plan de symétrie de celle des deux autres. Par analogie avec les liaisons C-H du groupe méthyle des molécules $(CH_3)_2X$, on peut penser que l'influence du doublet libre de l'atome d'oxygène est responsable de cette distinction et entraîne une augmentation de la constante de force de la liaison B-F située dans le plan de symétrie. La constante de force de la vibration de groupe $\nu'_s(BF_3)$ sera par suite plus élevée que celle de $\nu_a(BF_3)$ et la fréquence la plus élevée devra correspondre à $\nu'_s(BF_3)$. Le tableau ci-dessous résume l'attribution que nous proposons.

	$(CH_3)_2O$-$^{11}BF_3$	CH_3OCD_3-$^{11}BF_3$	$(CD_3)_2O$-$^{11}BF_3$
$\nu'_s(BF_3)$	1214	1221	1215
$\nu_a(BF_3)$	1173	1180	1184

Vibrations de balancement $r_{//}(BF_3)$ et $r_{\perp}(BF_3)$

Le Calvé (54, 55b) fait correspondre à ces deux mouvements la raie Raman dépolarisée située dans tous les dérivés isotopiques vers 335 cm^{-1}. Le calcul des coordonnées normales montre que cette raie provient uniquement de $r_{\perp}(BF_3)$ tandis que la vibration $r_{//}(BF_3)$ doit être attribuée à la raie polarisée observée à 320 cm^{-1} dans $(CH_3)_2OBF_3$ et dont la fréquence diminue par deutériation car le mode normal correspondant met aussi en jeu ν(BO) et δ(COC).

Vibrations de symétrie A_1 du groupe OBF_3 et δ(COC)

La comparaison des résulats bibliographiques concernant différents groupes $X\text{-}BF_3$ a conduit Le Calvé (54, 55b) à proposer un couplage important entre $\delta_s(BF_3)$, ν(B-O) et δ(COC). Les distributions d'énergie potentielle (tableaux X, XI, XII) montrent que :

- l'interaction entre $\delta_s(BF_3)$ et ν(B-O) est relativement faible
- ν(B-O) est effectivement couplée avec δ(COC)
- pour les molécules hydrogénées $\nu_s(BF_3)$ et $\nu_s(COC)$ sont couplées.

Nous avons résumé les résultats concernant ces vibrations dans le tableau ci-dessous.

3 - Discussion des constantes de force

a) Perturbation du donneur

Les constantes de force des liaisons C-O et C-H sont les plus perturbées par la formation du complexe donneur-accepteur.

Celles des liaisons $C\text{-}H_s$ et $C\text{-}H_a$ situées respectivement dans et hors du plan du squelette COC varient de 4,82 et 4,56 . 10^5 dynes. cm^{-1} dans la molécule libre à 5,10 et 4,97 . 10^5 dynes. cm^{-1} dans le composé d'addition. L'accroissement des constantes de force s'accompagne du rapprochement de leurs valeurs ; ceci signifie que la disparition de l'un des doublets libres de l'atome d'oxygène pour former la liaison intermoléculaire diminue la dissymétrie du groupement méthyle et augmente les constantes de force des liaisons C-H.

La constante de force de la liaison C-O est abaissée de

	$(CH_3)_2O\text{-}BF_3$		$CH_3OCD_3\text{-}BF_3$		$(CD_3)_2O\text{-}BF_3$	
	ν cm^{-1}	D.E.P. %	ν cm^{-1}	D.E.P. %	ν cm^{-1}	D.E.P. %
$\nu_s(COC)$	918	47 ν(C-O), 37 $\nu_s(BF_3)$ 16 $r_{//}(CH_3)$	796	47 ν(C-O), 46 $r_{//}(CD_3)$	777	50 ν(C-O), 43 $r_{//}(CD_3)$
$\nu_s(BF_3)$	819	61 $\nu_s(BF_3)$, 20 ν(CO) 10 $\delta_s(BF_3)$	877	78 $\nu_s(BF_3)$, 14 $\delta_s(BF_3)$	872	78 $\nu_s(BF_3)$, 15 $\delta_s(BF_3)$
$\delta_s(BF_3)$	664	85 $\delta_s(BF_3)$, 14 ν(B-O)	662	84 $\delta_s(BF_3)$, 16 ν(B-O)	659	84 $\delta_s(BF_3)$, 16 ν(B-O)
ν(B-O)	499	64 ν(B-O), 31 δ(COC)	466	69 ν(B-O), 23 δ(COC)	452	79 ν(B-O), 14 δ(COC)
δ(COC)	421	37 δ(COC), 25 ν(B-O) 27 $r_{//}(BF_3)$	402	39 δ(COC), 29 $r_{//}(BF_3)$ 17 ν(B-O)	383	41 δ(COC), 36 $r_{//}(BF_3)$

En ce qui concerne δ(COC), il est impossible de situer ce mouvement vers 300 cm^{-1} car cette fréquence correspondrait à une constante de force trop faible. En admettant que celle-ci est peu modifiée par la complexation, on trouve, pour $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$, un mode, vers 420 cm^{-1}, qui comprend 37% δ_s(COC) et dont la forme évolue par deutériation.

$5,50.10^5$ dynes.cm^{-1} dans $(CH_3)_2O$ à $4,40.10^5$ dynes.cm^{-1} dans $(CH_3)_2OBF_3$; cette diminution de la constante de force de la liaison du donneur adjacente à la liaison de coordination est générale dans les complexes du type n v ; ainsi dans $(CH_3)_2N\text{-}BF_3$ (86) la constante de force de la liaison C-N est abaissée de 4,972 à $3,769.10^5$dynes.cm^{-1} (30a, 38, 86) ; de même celle de la liaison N-H de la molécule d'ammoniac est abaissée de 6,946 à $6,112.10^5$ dynes.cm^{-1}(86, 94, 103, 104, 105). Notons cependant que dans des composés tels que $BH_3\text{-}CO$ (17) ou $CH_3CN\text{-}BF_3$ (13, 101b), la constante de force de la liaison C-X augmente de la molécule libre à la molécule de complexe.

Les constantes de force angulaires relatives au groupe méthyle sont au contraire très peu modifiées ; par suite, les perturbations de fréquences dues à la formation de la liaison de coordination doivent être attribuées à de légers couplages mécaniques entre les mouvements de la partie éther et de la partie fluorure de bore.

b) Perturbation de l'accepteur

La constante de force de la liaison B-F est abaissée de $7,80.10^5$ dynes.cm^{-1} dans la molécule de trifluorure de bore libre à $5,54.10^5$ dynes.cm^{-1} pour la liaison B-F située dans le plan de symétrie et $4,79.10^5$ dynes.cm^{-1} pour les deux autres. Cette diminution est comparable à celle qui apparaît après formation du complexe fluorure de bore-ammoniac (86, 105) dans lequel elle prend une valeur voisine de $5,0.10^5$ dynes.cm^{-1} ; elle est toutefois moins importante que dans le complexe fluorure de bore-triméthylamine (86) où elle passe à $4,700.10^5$ dynes.cm^{-1}.

Ces résultats montrent que les constantes de force de l'acide de Lewis sont davantage perturbées que celles de la base par la formation de la liaison de coordination.

II - COMPOSES D'ADDITION DU SULFURE ET DU SELENIURE DIMETHYLIQUES AVEC LE TRIFLUORURE DE BORE

Les champs de force des molécules $(CH_3)_2SBF_3$ et $(CH_3)_2SeBF_3$ sont groupés dans les tableaux XIII et XVII.

1 - Attributions des spectres infrarouges

Les fréquences calculées et les distributions d'énergie potentielle sont rassemblées dans les tableaux XIV, XV, XVI, XVIII, XIX et XX. Elles

TABLEAU XIII - Constantes de force du complexe sulfure diméthylique-fluorure de bore (*).

$F[CH_s] = 5,166$	$F[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow CS] = -0,334$
$F[CH_a] = 4,826$	$F[\delta'_s(CH_3) \leftrightarrow r_{//}(CH_3)] = -0,050$
$F[\delta_s(CH_3)] = 0,540$	$F[\delta_a(CH_3) \leftrightarrow r_{\perp}(CH_3)] = -0,095$
$F[\delta'_s(CH_3)] = 0,535$	$F[r_{//}(CH_3) \leftrightarrow CS] = -0,078$
$F[\delta_a(CH_3)] = 0,545$	$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow \delta_s(BF_3)] = -1,100$
$F[r_{//}(CH_3)] = 0,610$	$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow BS] = 0,600$
$F[r_{\perp}(CH_3)] = 0,613$	
$\left\{ \begin{array}{l} F[BF_s] \\ F[BF_a] \end{array} \right. = 4,830$	$\left\{ \begin{array}{l} F[\nu'_s(BF_3) \leftrightarrow \delta'_s(BF_3)] \\ F[\nu_a(BF_3) \leftrightarrow \delta_a(BF_3)] \end{array} \right. = 0,100$
$F[\delta_s(BF_3)] = 1,393$	$\left\{ \begin{array}{l} F[\nu'_s(BF_3) \leftrightarrow r_{//}(BF_3)] \\ F[\nu_a(BF_3) \leftrightarrow r_{\perp}(BF_3)] \end{array} \right. = 0,300$
$\left\{ \begin{array}{l} F[\delta'_s(BF_3)] \\ F[\delta_a(BF_3)] \end{array} \right. = 1,600$	$F[CS \leftrightarrow CS] = -0,032$
$\left\{ \begin{array}{l} F[r_{//}(BF_3)] \\ F[r_{\perp}(BF_3)] \end{array} \right. = 0,680$	$F[CS \leftrightarrow \delta_s(CSC)] = 0,0$
$F[CS] = 3,145$	$F[\delta_s(CH_3)^{I} \leftrightarrow \delta_s(CH_3)^{II}] = 0,008$
$F[BS] = 1,271$	$F[r_{//}(CH_3)^{I} \leftrightarrow r_{//}(CH_3)^{II}] = 0,066$
$F[\delta_s(CSC)] = 1,000$	$F[r_{\perp}(CH_3)^{I} \leftrightarrow r_{\perp}(CH_3)^{II}] = 0,004$
$F[\delta(BSC)] = 0,200$	$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow CS] = -0,200$
$F[t(CH_3)] = 0,017$	$F[\delta_s(BF_3) \leftrightarrow BS] = -0,600$
$F[t(BF_3)] = 0,150$	$F[\delta'_s(BF_3) \leftrightarrow r_{//}(BF_3)] = 0,300$
	$F[CH \leftrightarrow CH] = 0,016$
	$F[BS \leftrightarrow BS] = 0,900$

(*) Même légende que pour le tableau IX.

TABLEAU XIV - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ (^{11}B et ^{10}B).

$(CH_3)_2S\text{-}^{11}BF_3$			$(CH_3)_2S\text{-}^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D. E. P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D. E. P.*
3033	3037,2	99 $\nu'_s(CH_3)$	3033	3037,2	99 $\nu'_s(CH_3)$
3033	3035,5	99 $\nu'_s(CH_3)$	3033	3035,5	99 $\nu'_s(CH_3)$
-	3005,1	99 $\nu_a(CH_3)$	-	3005,1	99 $\nu_a(CH_3)$
-	3005,1	99 $\nu_a(CH_3)$	-	3005,1	99 $\nu_a(CH_3)$
2941	2931,1	99 $\nu_s(CH_3)$	2941	2931,1	100 $\nu_s(CH_3)$
2941	2931,1	99 $\nu_s(CH_3)$	2941	2931,1	100 $\nu_s(CH_3)$
1446	1429,1	98 $\delta'_s(CH_3)$	1446	1429,1	98 $\delta'_s(CH_3)$
1440	1422,3	98 $\delta'_s(CH_3)$	1440	1422,3	99 $\delta'_s(CH_3)$
1433	1420,0	100 $\delta_a(CH_3)$	1433	1420,0	100 $\delta_a(CH_3)$
1423	1419,9	100 $\delta_a(CH_3)$	1423	1419,9	100 $\delta_a(CH_3)$
1343	1329,4	100 $\delta_s(CH_3)$	1343	1329,4	100 $\delta_s(CH_3)$
1324	1307,5	100 $\delta_s(CH_3)$	1324	1307,5	100 $\delta_s(CH_3)$
1180	1177,5	78 $\nu_a(BF_3)$; 21 $\delta_a(BF_3)$	1225	1222,2	78 $\nu_a(BF_3)$; 21 $\delta_a(BF_3)$
1180	1174,3	78 $\nu'_s(BF_3)$; 21 $\delta'_s(BF_3)$	1225	1218,7	78 $\nu_a(BF_3)$; 21 $\delta_a(BF_3)$
1040	1029,0	81 $r_{/\!/}(CH_3)$	1040	1029,0	81 $r_{/\!/}(CH_3)$
994	973,6	100 $r_\perp(CH_3)$	994	973,6	100 $r_\perp(CH_3)$
965	950,4	100 $r_\perp(CH_3)$	965	950,4	100 $r_\perp(CH_3)$
922	901,8	100 $r_{/\!/}(CH_3)$	922	901,8	100 $r_{/\!/}(CH_3)$
828	834,3	83 $\nu_s(BF_3)$; 17 $\delta_s(BF_3)$	837	843,4	85 $\nu_s(BF_3)$; 15 $\delta_s(BF_3)$
742	752,3	100 ν(CS)	742	752,3	100 ν(CS)
688	687,2	93 ν(CS)	689	687,3	94 ν(CS)
620	618,0	82 $\delta_s(BF_3)$; 18 ν(BS)	635	635,4	82 $\delta_s(BF_3)$; 18 ν(BS)
469	468,6	79 $\delta'_s(BF_3)$; 21 $\nu'_s(BF_3)$	471	468,9	79 $\delta'_s(BF_3)$; 21 $\nu'_s(BF_3)$
469	468,4	79 $\delta_a(BF_3)$; 21 $\nu_a(BF_3)$	471	468,7	79 $\delta'_a(BF_3)$; 21 $\nu_a(BF_3)$
341	333,2	60 ν(BS) ; 39 δ(CSC)	341	333,8	60 ν(BS) ; 39 δ (CSC)
280	285,2	44 $r_{/\!/}(BF_3)$; 28 δ(CSC) 28 ν(BS)	280	286,0	45 $r_{/\!/}(BF_3)$; 28 δ(CSC) 27 ν(BS)
-	259,5	89 $r_\perp(BF_3)$	-	260,6	89 $r_\perp(BF_3)$
-	232,7	56 $r_{/\!/}(BF_3)$; 27 δ(CSC) 22 ν(BS)	-	233,6	56 $r_{/\!/}(BF_3)$; 27 δ(CSC) 22 ν(BS)
-	181,3	82 $t(BF_3)$	-	181,3	83 $t(BF_3)$
-	176,8	90 $t(CH_3)$	-	176,8	90 $t(CH_3)$
-	165,6	90 $t(CH_3)$	-	165,6	89 $t(CH_3)$
-	93,4	90 δ(BSC)	-	93,4	90 δ(BSC)
-	82,2	90 δ(BSC)	-	82,3	88 δ(BSC)

*même légende que pour le tableau X.

TABLEAU XV - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules CH_3SCD_3-BF_3 (^{11}B et ^{10}B).

CH_3SCD_3-$^{11}BF_3$			CH_3SCD_3-$^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.
-	3036,3	99 $\nu'_s(CH_3)$	-	3036,3	99 $\nu'_s(CH_3)$
-	3005,1	99 $\nu_a(CH_3)$	-	3005,1	99 $\nu_a(CH_3)$
-	2931,1	99 $\nu_s(CH_3)$	-	2931,1	99 $\nu_s(CH_3)$
-	2264,9	98 $\nu'_s(CD_3)$	-	2264,9	98 $\nu'_s(CD_3)$
-	2241,5	98 $\nu_a(CD_3)$	-	2241,5	98 $\nu_a(CD_3)$
-	2108,5	99 $\nu_s(CD_3)$	-	2108,5	100 $\nu_s(CD_3)$
-	1425,6	99 $\delta'_s(CH_3)$	-	1425,6	99 $\delta'_s(CH_3)$
-	1420,0	100 $\delta_a(CH_3)$	-	1420,0	100 $\delta_a(CH_3)$
-	1318,6	100 $\delta_s(CH_3)$	-	1318,6	100 $\delta_s(CH_3)$
-	1177,5	79 $\nu_a(BF_3)$; 20 $\delta_a(BF_3)$	-	1222,2	79 $\nu_a(BF_3)$; 20 $\delta_a(BF_3)$
-	1174,3	79 $\nu'_s(BF_3)$; 20 $\delta'_s(BF_3)$	-	1218,7	79 $\nu'_s(BF_3)$; 20 $\delta'_s(BF_3)$
-	1036,5	99 $\delta_a(CD_3)$	-	1036,5	99 $\delta_a(CD_3)$
-	1035,0	99 $\delta'_s(CD_3)$	-	1035,0	99 $\delta'_s(CD_3)$
-	1011,8	84 $\delta_s(CD_3)$; 16 ν(CS)	-	1011,9	84 $\delta_s(CD_3)$; 16 ν(CS)
-	979,5	85 $r_{//}(CH_3)$	-	979,5	85 $r_{//}(CD_3)$
-	962,6	100 $r_{\perp}(CH_3)$	-	962,6	100 $r_{\perp}(CD_3)$
-	833,5	88 $\nu_s(BF_3)$; 12 $\delta_s(BF_3)$	-	842,5	88 $\nu_s(BF_3)$; 12 $\delta_s(BF_3)$
-	750,6	79 ν(CS) ; 20 $r_{//}(CD_3)$	-	750,8	79 ν(CS) ; 20 $r_{//}(CD_3)$
-	716,3	55 $r_{//}(CD_3)$; 20 ν(CS) 18 $r_{\perp}(CD_3)$	-	716,3	55 $r_{//}(CD_3)$; 20 ν(CS) 18 $r_{\perp}(CD_3)$
-	713,3	83 $r_{\perp}(CD_3)$; 13 $r_{//}(CD_3)$	-	713,3	83 $r_{\perp}(CD_3)$; 13 $r_{//}(CD_3)$
-	647,0	68 ν(CS) ; 18 $r_{//}(CD_3)$	-	647,5	69 ν(CS) ; 18 $r_{//}(CD_3)$
-	617,3	77 $\delta_s(BF_3)$; 17 ν(BS)	-	634,2	77 $\delta_s(BF_3)$; 17 ν(BS)
-	468,6	74 $\delta'_s(BF_3)$; 20 $\nu'_s(BF_3)$	-	468,8	74 $\delta'_s(BF_3)$; 20 $\nu'_s(BF_3)$
-	468,4	75 $\delta_a(BF_3)$; 20 $\nu_a(BF_3)$	-	468,6	75 $\delta_a(BF_3)$; 20 $\nu_a(BF_3)$
-	323,0	72 ν(BS) ; 28 δ (CSC)	-	323,6	72 ν(BS) ; 28 δ (CSC)
-	279,1	54 $r_{//}(BF_3)$; 29 δ (CSC) 26 ν(BS)	-	279,9	55 $r_{//}(BF_3)$; 29 δ (CSC) 18 ν(BS)
-	257,6	89 $r_{\perp}(BF_3)$	-	258,8	90 $r_{\perp}(BF_3)$
-	227,7	47 $r_{//}(BF_3)$; 34 δ (CSC) 22 ν(BS)	-	228,5	46 $r_{//}(BF_3)$; 35 δ (CSC) 22 ν(BS)
-	175,0	75 $t(BF_3)$	-	175,1	75 $t(BF_3)$
-	170,2	78 $t(CH_3)$	-	170,2	78 $t(CH_3)$
-	129,8	85 $t(CD_3)$	-	129,8	85 $t(CD_3)$
-	88,3	86 δ(BSC)	-	88,3	87 δ(BSC)
-	75,4	83 δ(BSC)	-	75,5	83 δ(BSC)

* même légende que pour le tableau X.

TABLEAU XVI - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules $(CD_3)_2S\text{-}BF_3$ (^{11}B et ^{10}B).

$(CD_3)_2S\text{-}^{11}BF_3$			$(CD_3)_2S\text{-}^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.'	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.'
-	2267,1	98 $\nu'_s(CD_3)$	-	2267,1	98 $\nu'_s(CD_3)$
-	2262,7	98 $\nu'_s(CD_3)$	-	2262,7	98 $\nu'_s(CD_3)$
-	2241,5	98 $\nu_a(CD_3)$	-	2241,5	98 $\nu_a(CD_3)$
-	2241,5	98 $\nu_a(CD_3)$	-	2241,5	98 $\nu_a(CD_3)$
-	2108,5	99 $\nu_s(CD_3)$	-	2108,5	99 $\nu_s(CD_3)$
-	2108,5	99 $\nu_s(CD_3)$	-	2108,5	99 $\nu_s(CD_3)$
-	1177,5	79 $\nu_a(BF_3)$; 20 $\delta_a(BF_3)$	-	1228,2	80 $\nu_a(BF_3)$; 19 $\delta_a(BF_3)$
-	1174,3	79 $\nu'_s(BF_3)$; 20 $\delta'_s(BF_3)$	-	1218,7	80 $\nu'_s(BF_3)$; 19 $\delta'_s(BF_3)$
-	1037,1	83 $\delta'_s(CD_3)$; 16 $\delta_a(CD_3)$	-	1037,1	83 $\delta'_s(CD_3)$; 16 $\delta_a(CD_3)$
-	1036,6	84 $\delta_a(CD_3)$; 16 $\delta'_s(CD_3)$	-	1036,6	83 $\delta_a(CD_3)$; 16 $\delta'_s(CD_3)$
-	1036,4	99 $\delta_a(CD_3)$	-	1036,4	99 $\delta_a(CD_3)$
-	1032,6	99 $\delta'_s(CD_3)$	-	1032,6	99 $\delta'_s(CD_3)$
-	1022,0	86 $\delta_s(CD_3)$; 14 ν(CS)	-	1022,0	86 $\delta_s(CD_3)$; 14 ν(CS)
-	1000,4	86 $\delta_s(CD_3)$; 14 ν(CS)	-	1000,4	86 $\delta_s(CD_3)$; 14 ν(CS)
-	836,4	87 $\nu_s(BF_3)$; 13 $\delta_s(BF_3)$	-	844,5	87 $\nu_s(BF_3)$; 13 $\delta_s(BF_3)$
-	796,3	63 $r_{//}(CD_3)$; 20 $\nu_s(BF_3)$	-	797,4	66 $r_{//}(CD_3)$; 15 $\nu_s(BF_3)$
-	731,1	99 $r_{\perp}(CD_3)$	-	731,2	100 $r_{\perp}(CD_3)$
-	717,6	79 ν(CS) ; 11 $r_{//}(CD_3)$	-	717,6	79 ν(CS) ; 11 $r_{//}(CD_3)$
-	702,5	100 $r_{\perp}(CD_3)$	-	702,5	100 $r_{\perp}(CD_3)$
-	668,0	100 $r_{//}(CD_3)$	-	668,0	100 $r_{//}(CD_3)$
-	628,0	72 $\delta_s(BF_3)$; 18 ν(CS) 12 ν(BS)	-	637,5	72 $\delta_s(BF_3)$; 18 ν(BS)
-	614,3	44 $\delta_s(BF_3)$; 40 ν(CS) 16 ν(BS)	-	622,2	72 ν(CS) ; 12 $\delta_s(BF_3)$ 14 $r_{//}(CD_3)$
-	468,5	79 $\delta'_s(BF_3)$; 21 $\nu'_s(BF_3)$	-	468,8	79 $\delta'_s(BF_3)$; 12 $\nu'_s(BF_3)$
-	468,3	79 $\delta_a(BF_3)$; 21 $\nu_a(BF_3)$	-	468,8	79 $\delta_a(BF_3)$; 22 $\nu_a(BF_3)$
-	314,7	84 ν(BS) ; 19 δ (CSC)	-	315,5	83 ν(BS) ; 18 δ (CSC)
-	272,7	66 $r_{//}(BF_3)$; 26 δ (CSC)	-	273,5	66 $r_{//}(BF_3)$; 26 δ (CSC)
-	255,8	91 $r_{\perp}(BF_3)$	-	256,9	91 $r_{\perp}(BF_3)$
-	220,2	46 δ (CSC) ; 36 $r_{//}(BF_3)$ 21 ν(BS)	-	220,9	46 δ (CSC) ; 35 $r_{//}(BF_3)$ 21 ν(BS)
-	169,6	92 $t(BF_3)$	-	169,7	92 $t(BF_3)$
-	134,5	84 $t(CD_3)$	-	134,6	84 $t(CD_3)$
-	119,8	94 $t(CD_3)$	-	119,8	94 $t(CD_3)$
-	84,4	87 δ(BSC)	-	84,4	86 δ(BSC)
-	71,0	82 δ(BSC)	-	71,1	82 δ(BSC)

' même légende que pour le tableau X.

TABLEAU XVII - Constantes de force du complexe séléniure diméthylique-fluorure de bore (*).

$F[CH_s]$	= 5,166
$F[CH_a]$	= 4,826
$F[\delta_s(CH_3)]$	= 0,504
$F[\delta'_s(CH_3)]$	= 0,517
$F[\delta_a(CH_3)]$	= 0,527
$F[r_{//}(CH_3)]$	= 0,574
$F[r_{\perp}(CH_3)]$	= 0,569
$F[BF_s]$ $F[BF_a]$	= 4,426
$F[\delta_s(BF_3)]$	= 1,400
$F[\delta'_s(BF_3)]$	= 1,600
$F[\delta_a(BF_3)]$	= 1,600
$F[r_{//}(BF_3)]$ $F[r_{\perp}(BF_3)]$	= 0,650
$F[CSe]$	= 2,679
$F[BSe]$	= 1,100
$F[\delta_s(CSeC)]$	= 0,850
$F[\delta(BSeC)]$	= 0,200
$F[t(CH_3)]$	= 0,017
$F[t(BF_3)]$	= 0,20

$F[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow CSe]$	= -0,296
$F[\delta'_s(CH_3) \leftrightarrow r_{//}(CH_3)]$	= -0,014
$F[\delta_a(CH_3) \leftrightarrow r_{\perp}(CH_3)]$	= -0,042
$F[r_{//}(CH_3) \leftrightarrow CSe]$	= 0,0
$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow \delta_s(BF_3)]$	= 1,00
$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow BSe]$	= 0,600
$F[\nu'_s(BF_3) \leftrightarrow \delta'_s(BF_3)]$ $F[\nu_a(BF_3) \leftrightarrow \delta_a(BF_3)]$	= 0,100
$F[\nu'_s(BF_3) \leftrightarrow r_{//}(BF_3)]$ $F[\nu_a(BF_3) \leftrightarrow r_{\perp}(BF_3)]$	= 0,100
$F[CSe \leftrightarrow CSe]$	= -0,024
$F[CSe \leftrightarrow \delta_s(CSeC)]$	= 0,0
$F[\delta_s^{I}(CH_3) \leftrightarrow \delta_s^{II}(CH_3)]$	= 0,008
$F[r_{//}^{I}(CH_3) \leftrightarrow r_{//}^{II}(CH_3)]$	= 0,063
$F[r_{\perp}^{I}(CH_3) \leftrightarrow r_{\perp}^{II}(CH_3)]$	= 0,0
$F[\nu_s(BF_3) \leftrightarrow CSe]$	= -0,200
$F[\delta_s(BF_3) \leftrightarrow BSe]$	= -0,600
$F[\delta'_s(BF_3) \leftrightarrow r_{//}(BF_3)]$	= 0,100
$F[CH \leftrightarrow CH]$	= 0,016
$F[BF \leftrightarrow BF]$	= 0,986

* Même légende que pour le tableau IX.

TABLEAU XVIII - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$ (^{11}B et ^{10}B).

$(CH_3)_2Se\text{-}^{11}BF_3$			$(CH_3)_2Se\text{-}^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D. E. P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D. E. P.*
3051	3035,9	99 $\nu'_s(CH_3)$	3051	3035,9	99 $\nu'_s(CH_3)$
3051	3034,8	99 $\nu'_s(CH_3)$	3051	3034,8	99 $\nu'_s(CH_3)$
3036	3003,3	99 $\nu_a(CH_3)$	3036	3003,3	99 $\nu_a(CH_3)$
3036	3003,3	99 $\nu_a(CH_3)$	3036	3003,3	99 $\nu_a(CH_3)$
2948	2930,7	99 $\nu_s(CH_3)$	2948	2930,7	99 $\nu_s(CH_3)$
2948	2930,7	99 $\nu_s(CH_3)$	2948	2930,7	99 $\nu_s(CH_3)$
1436	1467,3	89 $\delta_a(CH_3)$	1436	1467,3	89 $\delta_a(CH_3)$
1428	1467,0	89 $\delta_a(CH_3)$	1428	1467,0	89 $\delta_a(CH_3)$
1424	1424,0	94 $\delta'_s(CH_3)$	1424	1424,0	94 $\delta'_s(CH_3)$
1417	1415,4	97 $\delta'_s(CH_3)$	1417	1415,4	97 $\delta'_s(CH_3)$
1277	1285,2	100 $\delta_s(CH_3)$	1277	1285,2	100 $\delta_s(CH_3)$
-	1264,1	100 $\delta_s(CH_3)$	-	1264,1	100 $\delta_s(CH_3)$
1166	1169,3	69 $\nu_a(BF_3)$; 26 $\delta_a(BF_3)$	1206	1215,3	69 $\nu_a(BF_3)$; 26 $\delta_a(BF_3)$
1166	1166,2	70 $\nu'_s(BF_3)$; 26 $\delta'_s(BF_3)$	1206	1212,0	70 $\nu'_s(BF_3)$; 26 $\delta'_s(BF_3)$
987	961,2	83 $r_{/\!/}(CH_3)$	987	961,2	83 $r_{/\!/}(CH_3)$
951	884,7	90 $r_{\perp}(CH_3)$; 10 $\delta_a(CH_3)$	951	884,8	90 $r_{\perp}(CH_3)$; 10 $\delta_a(CH_3)$
932	879,9	90 $r_{\perp}(CH_3)$; 10 $\delta_a(CH_3)$	932	879,9	90 $r_{\perp}(CH_3)$; 10 $\delta_a(CH_3)$
884	860,7	100 $r_{/\!/}(CH_3)$	884	860,8	100 $r_{/\!/}(CH_3)$
812	820,3	86 $\nu_s(BF_3)$; 14 $\delta_s(BF_3)$	825	830,8	85 $\nu_s(BF_3)$; 15 $\delta_s(BF_3)$
607	618,3	100 ν(CSe)	630	630,1	87 $\delta_s(BF_3)$; 12 ν(BSe)
618	614,9	87 $\delta_s(BF_3)$; 13 ν(BSe)	608	618,3	100 ν(CSe)
597	581,4	100 ν(CSe)	597	581,5	100 ν(CSe)
461	458,2	76 $\delta'_s(BF_3)$; 24 $\nu'_s(BF_3)$	463	458,5	76 $\delta'_s(BF_3)$; 24 $\nu'_s(BF_3)$
461	458,1	72 $\delta_a(BF_3)$; 26 $\nu_a(BF_3)$	463	458,4	72 $\delta_a(BF_3)$; 26 $\nu_a(BF_3)$
256	247,2	59 δ(CSeC) ; 26 ν(BSe) 18 $r_{/\!/}(BF_3)$	256	247,6	59 δ(CSeC) ; 26 ν(BSe) 18 $r_{/\!/}(BF_3)$
-	240,0	82 $r_{\perp}(BF_3)$	-	240,8	82 $r_{\perp}(BF_3)$
-	235,1	69 $r_{/\!/}(BF_3)$; 25 ν(BSe)	-	236,0	69 $r_{/\!/}(BF_3)$; 25 ν(BSe)
-	202,8	69 ν(BSe) ; 30 δ(CSeC)	-	203,6	72 ν(BSe) ; 34 δ(CSeC)
-	196,1	87 $t(BF_3)$	-	196,3	88 $t(BF_3)$
-	173,3	90 $t(CH_3)$	-	173,4	90 $t(CH_3)$
-	165,9	97 $t(CH_3)$	-	165,9	97 $t(CH_3)$
-	84,0	96 δ(BSeC)	-	84,0	94 δ(BSeC)
-	71,3	92 δ(BSeC)	-	71,3	92 δ(BSeC)

* même légende que pour le tableau X.

TABLEAU XIX - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules $(CD_3)_2Se\text{-}BF_3$ (^{11}B et ^{10}B).

$(CD_3)_2Se\text{-}^{11}BF_3$			$(CD_3)_2Se\text{-}^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*
-	2263,7	98 $\nu'_s(CD_3)$	-	2263,7	98 $\nu'_s(CD_3)$
-	2260,9	98 $\nu'_s(CD_3)$	-	2260,9	98 $\nu'_s(CD_3)$
-	2237,0	98 $\nu_a(CD_3)$	-	2237,0	98 $\nu_a(CD_3)$
-	2236,8	98 $\nu_a(CD_3)$	-	2236,8	98 $\nu_a(CD_3)$
-	2107,3	99 $\nu_s(CD_3)$	-	2107,3	99 $\nu_s(CD_3)$
-	2107,2	99 $\nu_s(CD_3)$	-	2107,2	99 $\nu_s(CD_3)$
-	1169,3	69 $\nu_a(BF_3)$; 26 $\delta_a(BF_3)$	-	1215,3	69 $\nu_a(BF_3)$; 26 $\delta_a(BF_3)$
-	1166,2	70 $\nu'_s(BF_3)$; 26 $\delta'_s(BF_3)$	-	1212,0	70 $\nu'_s(BF_3)$; 26 $\delta'_s(BF_3)$
-	1053,3	92 $\delta_a(CD_3)$	-	1053,3	92 $\delta_a(CD_3)$
-	1053,1	92 $\delta_a(CD_3)$	-	1053,1	92 $\delta_a(CD_3)$
-	1027,5	96 $\delta'_s(CD_3)$	-	1027,5	97 $\delta'_s(CD_3)$
-	1023,3	98 $\delta'_s(CD_3)$	-	1023,3	98 $\delta'_s(CD_3)$
-	981,6	88 $\delta_s(CD_3)$; 12 ν(CSe)	-	981,6	88 $\delta_s(CD_3)$; 12 ν(CSe)
-	966,7	89 $\delta_s(CD_3)$; 11 ν(CSe)	-	966,7	89 $\delta_s(CD_3)$; 11 ν(CSe)
-	820,4	86 $\nu_s(BF_3)$; 14 $\delta_s(BF_3)$	-	830,9	82 $\nu_s(BF_3)$; 18 $\delta_s(BF_3)$
-	725,8	84 $r_{//}(CD_3)$	-	725,8	84 $r_{//}(CD_3)$
-	667,0	95 $r_{\perp}(CD_3)$	-	667,0	95 $r_{\perp}(CD_3)$
-	660,2	98 $r_{\perp}(CD_3)$	-	660,2	95 $r_{\perp}(CD_3)$
-	645,4	100 $r_{//}(CD_3)$	-	645,4	100 $r_{//}(CD_3)$
-	614,5	86 $\delta_s(BF_3)$; 14 ν(BSe)	-	630,0	87 $\delta_s(BF_3)$; 13 ν(BSe)
-	572,4	88 ν(CSe)	-	572,4	88 ν(CSe)
-	535,4	93 ν(CSe)	-	535,5	94 ν(CSe)
-	458,2	76 $\delta'_s(BF_3)$; 24 $\nu'_s(BF_3)$	-	458,5	76 $\delta'_s(BF_3)$; 23 $\nu'_s(BF_3)$
-	458,1	73 $\delta_a(BF_3)$; 27 $\nu_a(BF_3)$	-	458,4	75 $\delta_a(BF_3)$; 24 $\nu_a(BF_3)$
-	238,2	86 $r_{\perp}(BF_3)$	-	239,1	86 $r_{\perp}(BF_3)$
-	237,2	85 $r_{//}(BF_3)$	-	238,0	86 $r_{//}(BF_3)$
-	228,9	82 ν(BSe) ; 18 δ (CSeC)	-	229,8	81 ν(BSe) ; 19 δ (CSeC)
-	189,5	60 δ(CSeC) ; 40 ν(BSe)	-	190,0	60 δ(CSeC) ; 40 ν(BSe)
-	185,6	91 $t(BF_3)$	-	185,7	92 $t(BF_3)$
-	129,4	91 $t(CD_3)$	-	129,4	91 $t(CD_3)$
-	118,9	97 $t(CD_3)$	-	118,9	97 $t(CD_3)$
-	76,3	92 δ(BSeC)	-	76,3	92 δ(BSeC)
-	62,6	89 δ(BSeC)	-	62,6	89 δ(BSeC)

*même légende que pour le tableau X.

TABLEAU XX - Nombres d'onde de vibration et distributions d'énergie potentielle des molécules CH_3SeCD_3-BF_3 (^{11}B et ^{10}B).

CH_3SeCD_3-$^{11}BF_3$			CH_3SeCD_3-$^{10}BF_3$		
$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*	$\nu_{obs.}$	$\nu_{calc.}$	D.E.P.*
-	3035,3	99 $\nu'_s(CH_3)$	-	3035,3	99 $\nu'_s(CH_3)$
-	3003,3	99 $\nu_a(CH_3)$	-	3003,3	99 $\nu_a(CH_3)$
-	2930,7	99 $\nu_s(CH_3)$	-	2930,7	99 $\nu_s(CH_3)$
-	2262,3	98 $\nu'_s(CD_3)$	-	2262,3	98 $\nu'_s(CD_3)$
-	2236,9	98 $\nu_a(CD_3)$	-	2236,9	99 $\nu_a(CD_3)$
-	2107,2	99 $\nu_s(CD_3)$	-	2107,2	99 $\nu_s(CD_3)$
-	1467,2	89 $\delta_a(CH_3)$	-	1467,2	89 $\delta_a(CH_3)$
-	1419,6	96 $\delta'_s(CH_3)$	-	1419,6	96 $\delta'_s(CH_3)$
-	1274,9	100 $\delta_s(CH_3)$	-	1274,9	100 $\delta_s(CH_3)$
-	1169,3	69 $\nu_a(BF_3)$; 26 $\delta_a(BF_3)$	-	1215,3	69 $\nu_a(BF_3)$; 26 $\delta_a(BF_3)$
-	1166,2	70 $\nu'_s(BF_3)$; 26 $\delta'_s(BF_3)$	-	1212,0	70 $\nu'_s(BF_3)$; 26 $\delta'_s(BF_3)$
-	1053,2	91 $\delta_a(CD_3)$	-	1053,2	92 $\delta_a(CD_3)$
-	1025,7	97 $\delta'_s(CD_3)$	-	1025,7	97 $\delta'_s(CD_3)$
-	973,8	88 $\delta_s(CD_3)$; 12 ν(CSe)	-	973,8	88 $\delta_s(CD_3)$; 12 ν(CSe)
-	919,6	90 $r_{/\!/}(CH_3)$	-	919,6	90 $r_{/\!/}(CH_3)$
-	882,3	90 $r_\perp(CH_3)$; 10 $\delta_a(CH_3)$	-	882,3	90 $r_\perp(CH_3)$; 10 $\delta_a(CH_3)$
-	820,3	86 $\nu_s(BF_3)$; 14 $\delta_s(BF_3)$	-	830,9	82 $\nu_s(BF_3)$; 18 $\delta_s(BF_3)$
-	677,6	97 $r_{/\!/}(CD_3)$	-	677,6	97 $r_{/\!/}(CH_3)$
-	663,5	95 $r_\perp(CD_3)$	-	663,5	95 $r_\perp(CD_3)$
-	614,5	86 $\delta_s(CD_3)$; 14 ν(BSe)	-	630,1	86 $\delta_s(CD_3)$; 14 ν(BSe)
-	604,5	94 ν(CSe)	-	604,5	94 ν(CSe)
-	548,7	94 ν(CSe)	-	548,7	94 ν(CSe)
-	458,2	77 $\delta'_s(BF_3)$; 26 $\nu'_s(BF_3)$	-	458,5	77 $\delta'_s(BF_3)$; 26 $\nu'_s(BF_3)$
-	458,1	75 $\delta_a(BF_3)$; 28 $\nu_a(BF_3)$	-	458,4	75 $\delta_a(BF_3)$; 28 $\nu_a(BF_3)$
-	241,1	33 $r_{/\!/}(BF_3)$; 30 δ(CSeC) 15 ν(BSe)	-	241,7	32 $r_{/\!/}(BF_3)$; 28 δ(CSeC) 14 ν(BSe)
-	238,6	65 $r_\perp(BF_3)$; 18 $r_{/\!/}(BF_3)$	-	239,4	62 $r_\perp(BF_3)$; 20 $r_{/\!/}(BF_3)$
-	233,2	50 ν(BSe) ; 38 $r_{/\!/}(BF_3)$ 14 δ(CSeC)	-	234,0	52 ν(BSe) ; 36 $r_{/\!/}(BF_3)$ 15 δ(CSeC)
-	199,6	54 ν(BSe) ; 32 δ(CSeC)	-	200,2	52 ν(BSe) ; 34 δ(CSeC)
-	188,0	70 $t(BF_3)$	-	188,1	71 $t(BF_3)$
-	168,9	94 $t(CH_3)$	-	168,9	96 $t(CH_3)$
-	126,1	91 $t(CH_3)$	-	126,1	92 $t(CH_3)$
-	79,8	92 δ(BSeC)	-	79,8	92 δ(BSeC)
-	66,1	90 δ(BSeC)	-	66,1	90 δ(BSeC)

*même légende que pour le tableau X.

sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir des spectres de vibration ; nous ferons cependant quelques remarques.

Les fréquences des vibrations de déformation et de balancement des groupes CH_3 calculées à partir des constantes de force des molécules libres $(CH_3)_2S$ et $(CH_3)_2Se$ sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales. Les constantes de force vraies doivent être légèrement plus fortes que dans la molécule libre ; on sait en effet (89) que les fréquences des vibrations de déformation d'un groupe méthyle croissent avec l'électronégativité de l'atome auquel il est lié ; la perte d'un doublet libre par l'atome X correspond à un accroissement de son électronégativé et doit provoquer une augmentation des constantes de force de la base de Lewis.

Le transfert à la molécule $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ des constantes de force du groupe isolé $S\text{-}BF_3$ n'entraîne pas de modification sensible des fréquences des vibrations $\nu_s(BF_3)$, $\delta_s(BF_3)$ et $\nu(BS)$; en revanche pour $(CH_3)_2SeBF_3$, la fréquence de la vibration $\nu(B\text{-}Se)$ augmente de 23 cm^{-1} et la distribution d'énergie potentielle comprend 60% $\nu(B\text{-}Se)$ et 38% $\delta(CSeC)$; ce mode se trouve à 203 cm^{-1}. Les déplacements isotopiques calculés restent cependant en bon accord avec les déplacements isotopiques expérimentaux.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le calcul des fréquences de la molécule $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$ indique que la bande à 256 cm^{-1}, attribuée par Le Calvé (54) à la vibration $\nu(B\text{-}Se)$, correspond en fait à la déformation $\delta(CSeC)$ couplée avec les mouvements $\nu(B\text{-}Se)$ et $r_{//}(BF_3)$.

Dans $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ les fréquences des mouvements $\delta'_s(BF_3)$, $\delta_a(BF_3)$, $r_{//}(BF_3)$ et $r_{\perp}(BF_3)$ obtenues à partir de constantes de force approchées sont en bon accord avec les données expérimentales de Palko (15) et Le Calvé (54) ; ainsi les fréquences calculées 468,6 et 468,4 cm^{-1} peuvent être affectées à la raie Raman dépolarisée située à 470 cm^{-1} et attribuées aux vibrations $\delta'_s(BF_3)$ et $\delta_a(BF_3)$. La fréquence 285 cm^{-1} correspond à la raie Raman polarisée à 295 cm^{-1} ; Palko (15) l'attribuait à la déformation $\delta(CXC)$ mais la distribution d'énergie potentielle montre qu'il s'agit d'un mode complexe qui comprend 44% $r_{//}(BF_3)$, 28% $\delta(CSC)$ et 28% $\nu(B\text{-}S)$. Nous avons déterminé les fréquences de ces mêmes vibrations dans la molécule $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$ en choisissant des cons-

tantes de force légèrement inférieures à celles de $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$. Bien qu'il n'existe pas de données expérimentales relatives à cette région spectrale les valeurs calculées pour les vibrations $r_{\perp}(BF_3)$ (240 cm^{-1}) et $r_{//}(BF_3)$ couplée avec ν(B-Se) (235 cm^{-1}) nous paraissent raisonnables.

A partir des champs de force des molécules $(CH_3)_2SBF_3$ et $(CH_3)_2SeBF_3$ nous avons calculé les fréquences de vibration et les distributions d'énergie potentielle de leurs composés isotopiques partiellement et complètement deutériés qui n'ont jamais été étudiés expérimentalement. Les résultats sont donnés dans les tableaux XV, XVI, XIX et XX.

2 - Discussion des constantes de force

a) Perturbation du donneur

L'augmentation des constantes de force des liaisons CH est moins importante dans $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ que dans $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$; ainsi la constante de force de la liaison dans le plan du squelette CSC augmente de 4,85 à 5,12 . 10^5 dynes. cm^{-1} ce qui traduit la diminution de l'influence du doublet libre de l'atome donneur lorsque son rayon covalent augmente comme l'ont montré les résultats obtenus pour les molécules libres $(CH_3)_2X$.

Le transfert aux composés d'addition de la constante de force des liaisons C-X des molécules libres conduit à des fréquences calculées proches des valeurs expérimentales ; ainsi dans $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ la vibration ν_a(CSC) a une fréquence calculée de 768 cm^{-1} pour une valeur expérimentale de 743 cm^{-1}; de même pour la vibration ν_s(CSC) on trouve 674 cm^{-1} au lieu de 688 cm^{-1}. Dans $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$ les valeurs calculées et observées pour ν_a(CSeC) et ν_s(CSeC) sont respectivement 618 et 575 cm^{-1} au lieu de 607 et 597 cm^{-1}. Ceci montre la faible perturbation des liaisons C-S et C-Se entraînée par la formation de la liaison de coordination.

b) Perturbation de l'accepteur

L'absence de levée de dégénérescence de la vibration $\nu_d(BF_3)$ met en évidence l'équivalence des trois liaisons B-F du groupe BF_3 contrairement à ce qui a été observé dans le composé éther diméthylique-fluorure de bore. L'influence du doublet libre de l'atome donneur X est donc plus faible sur les liaisons B-F que sur les liaisons C-H puisque celles-ci sont encore différenciées.

DETERMINATION DES TRANSFERTS DE CHARGE

Nous avons appliqué la théorie de Mulliken-Person (69, 80) proposée pour les complexes donneur-accepteur afin d'évaluer, à partir des perturbations des constantes de force de l'acide de Lewis, les transferts de charge de l'atome X vers l'atome de bore dans les composés $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$, $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$, $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$. Nous rappellerons brièvement cette théorie.

1 - Théorie de Mulliken-Person

On peut représenter, en mécanique quantique, la fonction d'onde ψ_N du complexe donneur-accepteur D, A par une combinaison linéaire des fonctions d'onde de deux structures en résonance, la forme non liée D, A et la forme dative $D^+ - A^-$.

$$\psi_N = a\ \psi_0\ (D, A) + b\ \psi_1\ (D^+ - A^-)$$

La normalisation de la fonction ψ_N s'écrit :

$$\int \psi_N\ \psi_N^*\ d\ v = a^2 + b^2 + 2\ ab\ S_{01} = 1$$

$S_{01} = \int \psi_0\ \psi_1^*\ d\ v$ est l'intégrale de recouvrement des orbitales atomique ψ_0 et ψ_1 des atomes donneur et accepteur.

Person (80) admet que chaque propriété del'état électronique fondamental est une moyenne pondérée de celles des deux structures en résonance. En particulier la fonction potentielle V_N d'une liaison de l'accepteur est une moyenne pondérée de celles de la même liaison dans les deux structures soit V_0 et V_1 ; il en est de même de la constante de force correspondante. Soit

$$f_i^N \simeq (a^2 + ab\,S_{01})\, f_i^\circ + (b^2 + ab\,S_{01})\, f_i^1$$

Cette relation combinée avec la condition de normalisation s'écrit

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f_i^\circ - f_i^N}{f_i^\circ} = \left(1 - \frac{f_i^1}{f_i^\circ}\right)(b^2 + a\,b\,S_{01})$$

On peut donc, à partir de la perturbation de la constante de force d'une vibration de la molécule d'accepteur déduire la contribution $(b^2 + ab\,S_{01})$ de la forme dative et les coefficients a et b qui définissent la fonction d'onde

2 - Application

Nous avons appliqué la théorie de Mulliken-Person en prenant la vibration $\nu'_s(BF_3)$ des composés d'addition $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$. Elle correspond à la coordonnée de symétrie :

$$R = \frac{1}{\sqrt{6}}\,(2\,r_1 - r_2 - r_3)$$

Sa constante de force a pour expression

$$F = f_r - f_{rr}$$

dans laquelle f_r est la constante de force de l'élongation BF et f_{rr} l'interaction $\left[BF \leftrightarrow BF\right]$.

Soient F^N, F° et F^1 les constantes de force de $\nu'_s(BF_3)$ respectivement dans la molécule de complexe, la molécule libre et la forme dative $\left[BF_3\right]^- - \left[(CH_3)_2O\right]^+$.

Nous faisons l'hypothèse que la constante de force d'interaction f_{rr} reste sensiblement la même dans les trois formes.

Par suite la relation

$$\frac{F^\circ - F^N}{F^\circ} = \frac{F^\circ - F^1}{F^\circ}\,(b^2 + ab\,S_{01})$$

peut s'écrire :

$$\frac{f_r^\circ - f_r^N}{f_r^\circ} = \frac{f_r^\circ - f_r^1}{f_r^\circ}\,(b^2 + ab\,S_{01})$$

Les valeurs des constantes f_r^N et f_r° ont été déterminées à partir des spectres de vibration des composés d'addition $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$ et du BF_3 libre. Pour cette dernière molécule nous avons pris la valeur calculée par Orville-Thomas (52)

$$f_r^\circ = 7,15 \cdot 10^5 \text{ dynes. cm}^{-1}$$

Afin de déterminer f_r^1, nous avons utilisé les relations présentées dans la deuxième partie de ce mémoire. Comme celle de Gordy (40) s'applique aussi bien à des ions qu'à des molécules, nous avons évalué la constante de force de la liaison B-F du groupement $(BF_3)^-$ de la forme dative au moyen de cette relation ; après avoir calculé les électronégativités effectives des atomes de bore et de fluor dans ce groupement, soit :

$$\chi_B = 2,189 \qquad \chi_F = 3,785$$

La longueur de la liaison B-F a été déterminée au moyen de la relation de Shomaker-Stevenson (100)

$$R_{B\text{-}F} = r_B + r_F - 0,09 \left| \chi_B - \chi_F \right|$$

Ces résultats permettent de calculer f_r^1, on trouve

$$f_r^1 = 4,33 \cdot 10^5 \text{ dynes . cm}^{-1}$$

Dans le cas de la molécule $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$, nous avons pris pour f_r^N la moyenne entre les constantes de force des liaisons BF dans le plan et hors du plan, soit

$$f_r^N = 5,14 \cdot 10^5 \text{ dynes. cm}^{-1}$$

Pour $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ et $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$, on a respectivement

$$f_r^N = 4,83 \cdot 10^5 \text{ dynes. cm}^{-1}$$

$$f_r^N = 4,43 \cdot 10^5 \text{ dynes. cm}^{-1}$$

L'application de la relation de Mulliken-Person permet de calculer les expressions ($b^2 + ab\,S_{01}$) qui représentent le pourcentage de forme dative. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous.

$(CH_3)_2O$-BF_3	$(CH_3)_2S$-BF_3	$(CH_3)_2Se$-BF_3
70%	82%	96%

En termes de mécanique quantique le composé d'addition éther diméthylique-fluorure de bore par exemple comprend 70% de forme dative et 30% de forme non liée. Gallais (37b) a déterminé à partir des diagrammes de charge ponctuels un transfert de charge égal à 72% pour la liaison de coordination B-O, résultat en parfait accord avec celui que nous proposons. En revanche, Kahn (48b) calcule les populations électroniques des atomes donneur et accepteur d'une série de composés d'addition et indique pour la liaison B-O un transfert de 39,64%, valeur qui nous paraît trop faible pour des composés qui se comportent comme des dérivés typiquement covalents.

L'accroissement du pourcentage de forme dative dans les composés d'addition du fluorure de bore avec l'éther, le sulfure, le séléniure diméthylique est la conséquence de l'abaissement de la constante de force de la liaison B-F et exprime l'augmentation du transfert de charge suivant cet ordre. Ceci devrait se traduire par un accroissement du moment dipolaire ; mais ce dernier n'a pu être mesuré que pour le complexe $(CH_3)_2O$-BF_3.

RESUME ET CONCLUSION

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons rappelé la théorie des vibrations moléculaires développée par Wilson et son application à la détermination du champ de force moléculaire à partir des spectres infrarouges et Raman.

Dans la seconde partie, nous avons présenté la détermination des champs de force de valence des molécules $(CH_3)_2X$ (X = O, S, Se) à partir des spectres de vibration des composés isotopiques hydrogénés et deutériés étudiés au laboratoire ; la série de constantes de force obtenue correspond à un accord moyen entre fréquences calculées et observées de 0,5%.

A partir des distributions d'énergie potentielle des fréquences de vibration nous avons pu préciser certaines attributions des spectres infrarouges et Raman, en particulier celle de la région 1000-1100 cm^{-1} de l'éther $(CD_3)_2O$ et de la région 900-1000 cm^{-1} du sulfure CH_3SCD_3.

Nous avons confirmé l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration $\nu_s(CH_3)$ et une vibration harmonique $2\delta(CH_3)$ dans les molécules $(CH_3)_2O$ et CH_3OCD_3 et montré qu'elle existe également, bien que plus faible, dans $(CH_3)_2S$, CH_3SCD_3 et $(CH_3)_2Se$.

La différence de valeur entre les constantes de force de la liaison $C-H_a$ contenue dans le plan CXC et des liaisons $C-H_a$ situées hors de ce plan a été mise en évidence ; la première est la plus élevée. L'écart diminue de l'éther au sulfure et au séléniure diméthyliques ; nous pensons que ce phénomène s'explique par l'influence des doublets libres de l'atome X qui affaiblissent davantage les liai-

sons C-H_a ; de plus, cette influence diminue lorsque le rayon covalent de l'atome X augmente. Les orbitales électroniques de ces paires libres doivent donc être plus proches de celles des liaisons C-H_a que de celle de la liaison C-H_s ; ceci rend compte de la dissymétrie du groupement CH_3 représentée par l'existence d'un angle de l'ordre de 2° entre l'axe du méthyle et la liaison C-X mise en évidence par microondes.

La comparaison des constantes de force montre que certaines sont peu modifiées quand l'électronégativité de l'atome X varie alors que les autres évoluent linéairement ; nous avons mis en évidence l'existence d'une relation de proportionnalité entre les contantes de force $F\left[\delta_s(CH_3)\right]$, $F\left[\delta_s(CH_3) \leftrightarrow C\text{-}X\right]$, $F\left[r_{//}(CH_3)\right]$ et celle de la liaison C-X.

Dans le cas du tellurure de méthyle, seuls les spectres du composé hydrogéné sont connus, ce qui est insuffisant pour déterminer un champ de force aussi complet que pour les autres molécules. Nous avons par suite déduit des comparaisons précédentes un champ de force de valence qui correspond à un accord moyen de 1% entre fréquences calculées et observées.

Nous avons appliqué et discuté les relations qui existent entre les constantes de force et les propriétés des liaisons chimiques. En particulier nous avons évalué au moyen de la théorie de Lippincott (56) l'énergie de dissociation des liaisons C-X des quatre composés étudiés. La proximité des valeurs calculées et observées pour l'éther et le sulfure diméthyliques permet de penser que celles obtenues pour le séléniure et le tellurure diméthyliques sont une bonne approximation des énergies de dissociation vraies.

La troisième partie de mémoire est consacrée à l'étude et à la comparaison des champs de force des composés de coordination du type nv formés entre le fluorure de bore et les molécules $(CH_3)_2X$ (X = O, S, Se) ainsi que la mise en évidence des perturbations de l'acide et des bases de Lewis après formation de la liaison intermoléculaire. Parmi les composés d'addition que peut former le fluorure de bore, seules les constantes de force des dérivés BF_3-NH_3, BF_3-CH_3CN et BF_3-$N(CH_3)_3$ avaient été déterminées, toutefois pour ce dernier, l'auteur assimilait les groupements méthyles à des masses ponctuelles ; il ne pouvait donc étudier que les perturbations des vibrations de squelette

$N-C_3$ de la base de Lewis. Notre travail est le premier qui essaie de rendre compte de l'influence de la complexation sur un groupement méthyle situé en β par rapport à l'atome de bore.

Comme pour les molécules libres $(CH_3)_2X$ nous avons pu préciser les attributions des spectres infrarouges et Raman proposées précédemment. Ainsi nous avons déduit des distributions d'énergie potentielle une interprétation différente de la région inférieure à 500 cm^{-1} pour tous les composés étudiés. Nous avons attribué la raie Raman à 480 cm^{-1} du dérivé $(CH_3)_2O-BF_3$ à la vibration $\nu(B-O)$ couplée avec $\delta(COC)$ et les deux raies à 340 et 310 cm^{-1} respectivement aux mouvements $r_\perp(BF_3)$ et $r_{/\!/}(BF_3)$. Pour le composé $(CH_3)_2Se-BF_3$ la comparaison des champs de force nous a conduit à faire correspondre la fréquence infrarouge 256 cm^{-1} à la vibration $\delta(CSeC)$ au lieu de $\nu(B-Se)$ comme le proposait Le Calvé et à situer cette dernière vers 200 cm^{-1}. La fréquence 295 cm^{-1} du composé $(CH_3)_2S-BF_3$, attribuée par Palko à $\delta(CSC)$, est due en fait à la vibration $r_{/\!/}(BF_3)$ couplée avec $\delta(CSC)$.

Les constantes de force de la base de Lewis sont moins perturbées que celles de l'acide. Dans la molécule donneur les constantes de force des différentes liaisons sont les plus modifiées. Celle de la liaison C-O est abaissée de $5,50 \cdot 10^5$ dynes. cm^{-1} dans la molécule libre à $4,40 \cdot 10^5$ dynes. cm^{-1} dans la molécule éther-fluorure de bore. Par contre les liaisons C-X des autres composés d'addition ne sont que légèrement affaiblies. Les constantes de force des liaisons $C-H_a$ et $C-H_s$ du groupement méthyle situées respectivement dans et hors du plan du squelette CXC augmentent par complexation ; pour l'éther elles passent de 4,83 et 4,57 à 5,10 et 4,97 $\cdot 10^5$ dynes. cm^{-1} ; pour le sulfure de 4,85 et 4,76 à 5,17 et 4,83 $\cdot 10^5$ dynes. cm^{-1}. L'accroissement de ces constantes de force par rapport à celles de la molécule libre et le rapprochement de leur valeur s'explique par la perte d'un doublet d'électrons libres de l'atome X ; cet effet diminue dans les composés $(CH_3)_2S-BF_3$ et $(CH_3)_2Se-BF_3$; il est par conséquent d'autant moins important que le rayon covalent de l'atome donneur est plus grand. Les constantes de force angulaires sont beaucoup moins perturbées ; leur légère augmentation correspond à un accroissement d'électronégativité de l'atome X dû à la perte d'un doublet d'électrons libres.

Les constantes de force des liaisons B-F du fluorure de bore sont fortement abaissées par la formation du complexe ; cette perturbation croît du dérivé de l'éther à celui du sulfure et du séléniure. Si l'on admet que l'influence du doublet libre de l'atome X sur les liaisons BF est analogue à celle mise en évidence pour les liaisons CH, la liaison BF_s située dans le plan de symétrie doit avoir une constante de force supérieure à celle des deux autres, ce qui conduit à placer $\nu'_s(BF_3)$ à une fréquence plus élevée que $\nu_a(BF_3)$. Dans $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$, où cette influence est maximum, les deux fréquences sont suffisamment séparées pour être observées alors que pour $(CH_3)_2SBF_3$ et $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$ elles sont confondues.

Enfin nous avons appliqué la théorie de Mulliken-Person pour évaluer, en termes de mécanique quantique, le transfert de charge dans les dérivés $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$. Le pourcentage de forme dative correspondant à la structure D^+A^- en résonance avec la structure non liée D, A augmente de 70% pour l'éther, à 82% pour le sulfure et 96 % pour le séléniure. Ces résultats suggèrent que la pyramide formée par le fluorure de bore se ferme de $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$ à $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ et à $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. ALDOUS et I. M. MILLS, J. Mol. Spectr., 5, 334 (1960).

2 - J. ALDOUS et I. M. MILLS, Spectrochim. Acta, 18, 1073 (1962).

3 - J. ALDOUS et I. M. MILLS, Spectrochim. Acta, 19, 1567 (1963).

4 - J. R. ALKINS et P. J. HENDRA, Spectrochim. Acta, 22, 2075 (1966).

5 - J. R. ALKINS et P. J. HENDRA, Spectrochim. Acta, 23, 1671 (1967).

6a - J. R. ALKINS et P. J. HENDRA, Spectrochim. Acta, 24A, 1305 (1968).

6b - M. ALLAVENA, Thèse Paris (1965).

7 - R. M. BADGER, J. Chem. Phys., 2, 128 (1934).

8 - R. M. BADGER, J. Chem. Phys., 3, 710 (1935).

9 - S. S. BATSANOV, Russian Chem. Rev., 37, 332 (1968).

10 - S. S. BATSANOV, "Electronegativities of the elements and the chemical bond".

11 - S. H. BAUER, G. R. FINLAY et A. W. LAUBENGAYER, J. Amer. Chem. Soc., 68, 889 (1943).

12 - S. H. BAUER, G. R. FINLAY et A. W. LAUBENGAYER, J. Amer. Chem. Soc., 67, 339 (1945).

13 - I. R. BEATTIE et T. GILSON, J. Chem. Soc., 2292 (1964).

14 - J. F. BEECHER, J. Mol. Spectr., 4, 414 (1966).

15 - G. M. BEGUN et A. A. PALKO, J. Chem. Phys., 47, 967 (1967).

16 - G. M. BEGUN, W. H. FLETCHER et A. A. PALKO, Spectrochim. Acta, 18, 655(1962).

17 - G. W. BETHE et M. K. WILSON, J. Chem. Phys., 26, 1118(1957).

18 - U. BLUKIS, P. H. KASAI et R. J. MYERS, J. Chem. Phys., 38, 2753 (1963).

19 - M. J. BRUTON et L. A. WOODWARD, Spectrochim. Acta, 23A, 175 (1967).

20 - S. CALIFANO et J. HEICKLEN, Spectrochim. Acta, 17, 900 (1961).

21 - E. CARTMELL et G. W. A. FOWLES, Valency and Molecular Structure, Butterworth, 1961.

22 - A. A. CHALMERS et D. C. McKEAN, Spectrochim. Acta, 21, 1387 (1965).

23 - G. W. CHANTRY et L. A. WOODWARD, Trans. Farad. Soc., 56, 1110 (1960).

24 - T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworth.

25 - B. L. CRAWFORD, J. Chem. Phys., 20, 977 (1952).

26 - B. L. CRAWFORD et J. OVEREND, J. Mol. Spectr., 12, 307 (1964).

27 - S. J. CYVIN, Acta Chem. Scand., 14, 959 (1960).

28 - D. M. DENNISON, Rev. Mod. Phys., 12, 175 (1940).

29 - P. et R. DAUDEL, J. Phys. Rad., 7, 12 (1946).

30a- G. DELLEPIANE et G. ZERBI, J. Chem. Phys., 48, 3573 (1968).

30b- J. DEROUAULT, Thèse Bordeaux, 1971.

30c- J. DEROUAULT, J. LE CALVE et M. T. FOREL, Spectrochim. Acta, (sous presse).

31 - E. DURAND, Solutions numériques des équations algébriques, Masson et Cie, 1961.

32 - C. ECKART, Phys. Rev., 45, 552 (1935).

33 - M. ELIASHEVITCH, Compte-rendus Acad. Sci. U.R.S.S., 28, 605(1940).

33a- W. G. FATELEY et F. A. MILLER, Spectrochim. Acta, 18, 977 (1962).

33b- W. G. FATELEY et F. A. MILLER, Spectrochim. Acta, 19, 611 (1963).

33c- M. T. FOREL et M. FOUASSIER, J. Chim. Phys., 67, 1132 (1970).

34 - D. E. FREEMANN, J. Mol. Spectr., 10, 75 (1963).

35 - D. E. FREEMANN, J. Mol. Spectr., 20, 75 (1966).

36 - J. M. FREEMAN et T. HENSHALL, J. Mol. Struct., 1, 31 (1968).

37 a- F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, J. Chim. Phys., 62, 671 (1965).

37b- F. GALLAIS, P. DE LOTH et J. F. LABARRE, C. R. Acad. Sci., 265, 363 (1967).

38 - J. N. GAYLES, J. Chem. Phys., 50, 799 (1969).

39 - R. GOLD, J. M. DOWLING et A. G. MEISTER, J. Mol. Spectr., 2, 9 (1958).

40 - W. GORDY, J. Chem. Phys., 14, 305 (1946).

41 - W. A. G. GRAHAM et F. G. A. STONE, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 164 (1956).

42 - W. A. G. GRAHAM et F. G. A. STONE, Chemistry and Industry, 319(1956).

43 - L. A. GRIBOV et E. M. POPOV, Russian Chem. Rev., 35, 214 (1966).

44 - E. N. GUR'YANOVA, Russ. Chem. Rev., 37, 863 (1968).

45 - G. E. HANSEN et D. H. DENNISON, J. Chem. Phys., 20, 313 (1952).

46 - J. HEICKLEN, J. Chem. Phys., 36, 721 (1961).

47 - R. L. HUBBARD, J. Mol. Spectr., 6, 272 (1961).

48a- L. H. JONES, Coord. Chem. Rev., 1, 351 (1966).

48b- O. KAHN, Soc. Chim. France, 12, 4193 (1970).

49 - Y. KANAZAWA et K. NUKADA, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 612 (1964).

49a-W. T. KING et B. L. CRAWFORD, J. Mol. Spectr., 5, 421 (1960).

50 - P. H. KASAI et R. J. MYERS, J. Chem. Phys., 30, 1096 (1959).

51 - J. A. KERR, Chem. Rev., 66, 465 (1966).

52 - J. A. LADD, W. J. ORVILLE-THOMAS et B. C. COX, Spectrochim. Acta, 19, 1911 (1963).

53a-J. A. LADD et W. J. ORVILLE-THOMAS, Spectrochim. Acta, 20, 1771(1964).

53b-J. C. LASSEGUES, Y. GRENIE et M. T. FOREL, C. R. Acad. Sci., 271, 421 (1970).

54 - J. LE CALVE, Thèse Bordeaux, 1967.

55a-J. LE CALVE et J. LASCOMBE, Spectrochim. Acta, 24, 737 (1968).

55b-J. LE CALVE, J. Chim. Phys., 67, 1987 (1970).

56 - E. R. LIPPINCOTT et R. SHROEDER, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5171 (1956).

57 - D. A. LONG, R. B. GRAVENOR et M. WOODGER, Spectrochim. Acta, 19, 937(1963).

58 - D. E. MANN, T. SHIMANOUCHI, J. H. MEAL et L. FANN, J. Chem. Phys., 27, 43 (1957).

59 - H. MACKLE, Tetrahedron, 19, 1159 (1963).

60 - M. MARGOTTIN-MACLOU, J. Phys. Rad., 21, 634 (1960).

61 - M. MARGOTTIN-MACLOU, Thèse Paris, 1964.

62 - M. MARGOTTIN-MACLOU, J. Chim. Phys., 63, 215 (1966).

63 - D. E. McLAUGHLIN, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5618 (1960).

64 - I. M. MILLS, J. Mol. Spectr., 5, 334 (1960).

65 - I. M. MILLS, Spectrochim. Acta, 16, 35 (1960).

66a-I.M. MILLS, Spectrochim. Acta, 19, 1585 (1963).

66b-I. M. MILLS, Spectrochim. Acta, 19, 1567 (1962).

67 - R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys., 61, 20 (1964).

68 - R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE et D. ORLOFF, J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).

69 - R. S. MULLIKEN et W. B. PERSON, Molecular complexes : a lecture and reprint volume, Wiley Interscience, 1969.

70 - H. H. NIELSEN, Rev. Mod. Phys., 23, 90 (1951).

71 - J. OVEREND et J. R. SCHERER, J. Chem. Phys., 32, 1289 (1960).

72 - A. A. PALKO, G. M. BEGUN et L. LANDAU, J. Chem. Phys., 37, 552 (1962).

73 - A. A. PALKO et J. S. DRURY, J. Chem. Phys., 47, 2561 (1967).

74 - D. PAPOUSEK, S. TOMAN et J. PLIVA, J. Mol. Spectr., 15, 502 (1965).

75 - L. PAULING, Nature of the chemical bond, Cornell University.

76 - J. P. PERCHARD, J. Chim. Phys., 61, 632 (1964).

77 - J. P. PERCHARD, J. Chim. Phys., 61, 645 (1964).

78 - J. P. PERCHARD, Thèse Paris, 1969.

79 - J. P. PERCHARD et D. C. McKEAN, (sous presse)

80 - W. P. PERSON et H. B. FRIEDLICH, J. Chem. Phys., 44(5), 2161 (1966).

81 - L. PIERCE et M. HAYASHI, J. Chem. Phys., 35, 479 (1961).

82 - H. O. PRITCHARD et H. A. SKINNER, Chem. Rev., 745 (1955).

83 - I. V. RIGINA et I. N. GODNEV, Optics and Spectroscopy, 8, 171 (1960).

84 - I. P. ROMM et E. N. GUR'YANOVA, Zhr. Obshch Khim., 38, 1927 (1968).

85 - R. T. SANDERSON, Inorganic Chemistry, Reinold Chemistry Series (1969).

86 - W. SAWODNY et J. GOUBEAU, Z. Phys. Chem., 44, 227 (1965).

87 - J. H. SCHACHTSCHNEIDER et R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta, 19, 117 (1963).

88 - J. H. SCHACHTSCHNEIDER, Vibrational analysis of polyatomic molecules, V et VI, Projectn° 31450, Technical Report, n° 57-65.

89 - N. SHEPPARD, Trans. Farad. Soc., 51, 1465 (1955).

90 - H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem., 271, 65 (1952).

91 - H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem., 273, 170 (1952).

92 - T. SHIMANOUCHI et I. SUZUKI, J. Chem. Phys., 42, 296 (1965).

93 - T. SHIMANOUCHI et I. SUZUKI, J. Mol. Spectr., 8, 222 (1962).

94 - T. SHIMANOUCHI, I. NAKAGAWA, J. HIRAISHI et M. ISHII, J. Mol. Spectr., 19, 78 (1966).

95 - R. P. SMITH, J. Chem. Soc., 60, 1293 (1956).

96 - R. G. SNYDER et G. ZERBI, Spectrochim. Acta, 23A, 391 (1967).

97 - G. R. SOMAYULU, J. Chem. Phys., 28, 814 (1958).

98 - G. STREY, J. Mol. Spectr., 17, 265 (1965).

99 - S. SZOKE, Acta Chim. Acad. Sev. Hung, 51, 183 (1967).

100 - V. SHOMAKER et M. D. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc., 63, 37 (1941).

101a - M. SWARCZ et H. G. EVANS, J. Chem. Phys., 18, 618 (1950).

101b - B. SWANSON et D. F. SHRIVER, Inorg. Chem., 1406 (1970).

102 - R. C. TAYLOR, J. Chem. Phys., 26, 1135 (1957).

103 - R. C. TAYLOR, Int. Symp. Mol. Struct. and Spectr. Tokyo, sept. 1962, 10-15.

104 - R. C. TAYLOR, Adv. Chem. Ser., 42, 59-70 (1964).

105 - R. C. TAYLOR, H. S. GABELNICK, K. AIDA et R. L. AMSTER, Inorg. Chem., 8, 605 (1969).

106 - E. TELLER et O. REDLICH, Z. Phys. Chem., 28, 371 (1955).

107 - G. THYAGARAJAN, C. R. SARMA et M. K. SUBHEDAR, J. Mol. Spectr., 31, 100 (1969).

108a-M. TRANQUILLE, P. LABARBE, M. FOUASSIER et M. T. FOREL, J. Mol. Structure (sous presse).

108b-M. TRANQUILLE, M. FOUASSIER, M. F. LAUTIE-MOUNEYRAC, P. DIZABO, et M. T. FOREL, C. R. Acad. Sci., 270, 1085 (1970).

109 -Y. P. VARSHNI, J. Chem. Phys., 28, 1081 (1958).

110 - E. B. WILSON, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, Molecular vibration, McGraw-Hill (1955).

111 - E. B. WILSON, J. Chem. Phys., 7, 1047 (1939).

112 - R. L. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 60, 1016 (1956).

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

-:-

PREMIERE PARTIE

THEORIE DU CALCUL DES FREQUENCES ET DES MODES NORMAUX DE VIBRATION. METHODES DE DETERMINATION DES CHAMPS DE FORCE MOLECULAIRES

I - Calcul des fréquences et des modes normaux de vibration 7

A - Coordonnées internes 11

1 - équations du mouvement 11

2 - calcul des coefficients de la matrice g 14

B - Coordonnées de symétrie 15

1 - expression des matrices g et f en coordonnées internes de symétrie 16

2 - construction des coordonnées internes de symétrie 17

C - Constantes de force de coordonnées surabondantes nulles 19

D - Distributions d'énergie potentielle 21

II - Calcul des constantes de force de valence d'une molécule 23

A - Méthode analytique 24

B - Méthode de perturbation 25
1 - application des moindres carrés 26
2 - calcul du jacobien des paramètres de fréquence 28
3 - difficulté de la méthode..... 29

- : -

DEUXIEME PARTIE

DETERMINATION ET COMPARAISON DES CHAMPS DE FORCE DE VALENCE DES MOLECULES $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_2Se$ ET $(CH_3)_2Te$

I - Données expérimentales 37
1 - Structure géométrique 37
2 - Les fréquences de vibration expérimentales 38

II - Calcul des constantes de force 39
1 - Choix des coordonnées 39
2 - Champ de force approché 39
3 - Champ de force raffiné 41

III - Discussion du champ de force 45

IV - Discussion des attributions 49
1 - L'éther diméthylique 49
2 - Le sulfure diméthylique 55
3 - Le séléniure diméthylique 55

V - Relations entre les constantes de force et quelques propriétés des liaisons chimiques 57
1 - Les constantes de force, les longueurs de liaison et les électronégativités 57
2 - Les constantes de force et les énergies de dissociation 62

VI - Déduction d'un champ de force de valence du tellurure diméthylique 65

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION DES CHAMPS DE FORCE DE VALENCE DES MOLECULES $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$, $(CH_3)_2S\text{-}BF_3$ ET $(CH_3)_2Se\text{-}BF_3$

I - Paramètres géométriques et coordonnées de symétrie des molécules $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$ 75

II - Méthode de calcul des constantes de force des groupes $X\text{-}BF_3$ à partir des déplacements isotopiques bore 10 - bore 11 79

1 - Le principe de la méthode 79

2 - Application aux vibrations A_1 des groupes $O\text{-}BF_3$, $S\text{-}BF_3$ et $Se\text{-}BF_3$ 81

3 - Application aux vibrations E du groupe $O\text{-}BF_3$ 87

III - Calcul des constantes de force des molécules $(CH_3)_2X\text{-}BF_3$ 89

1 - Le composé d'addition de l'éther diméthylique avec le fluorure de bore 89

a) Recherche du champ de force 91
b) Discussion des attributions des spectres infrarouges et Raman 92
c) Perturbation des constantes de force du donneur et de l'accepteur 97

2 - Composés d'addition du sulfure et du séléniure diméthylique avec le fluorure de bore 98

a) Discussion des attributions 99
b) Perturbation des constantes de force du donneur et de l'accepteur 109

IV - Détermination du transfert de charge du donneur vers l'accepteur 111

1 - Principe de la théorie de Mulliken-Person des complexes donneur-accepteur 111

2 - Application de la théorie de Mulliken-Person aux composés d'addition de l'éther, du sulfure et du séléniure diméthyliques avec le trifluorure de bore 112

-:-

RESUME ET CONCLUSION

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1971

Pour le Président

Le Premier Vice Président

M. RIMPAULT